This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**A propos de ce livre**

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

**Consignes d'utilisation**

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

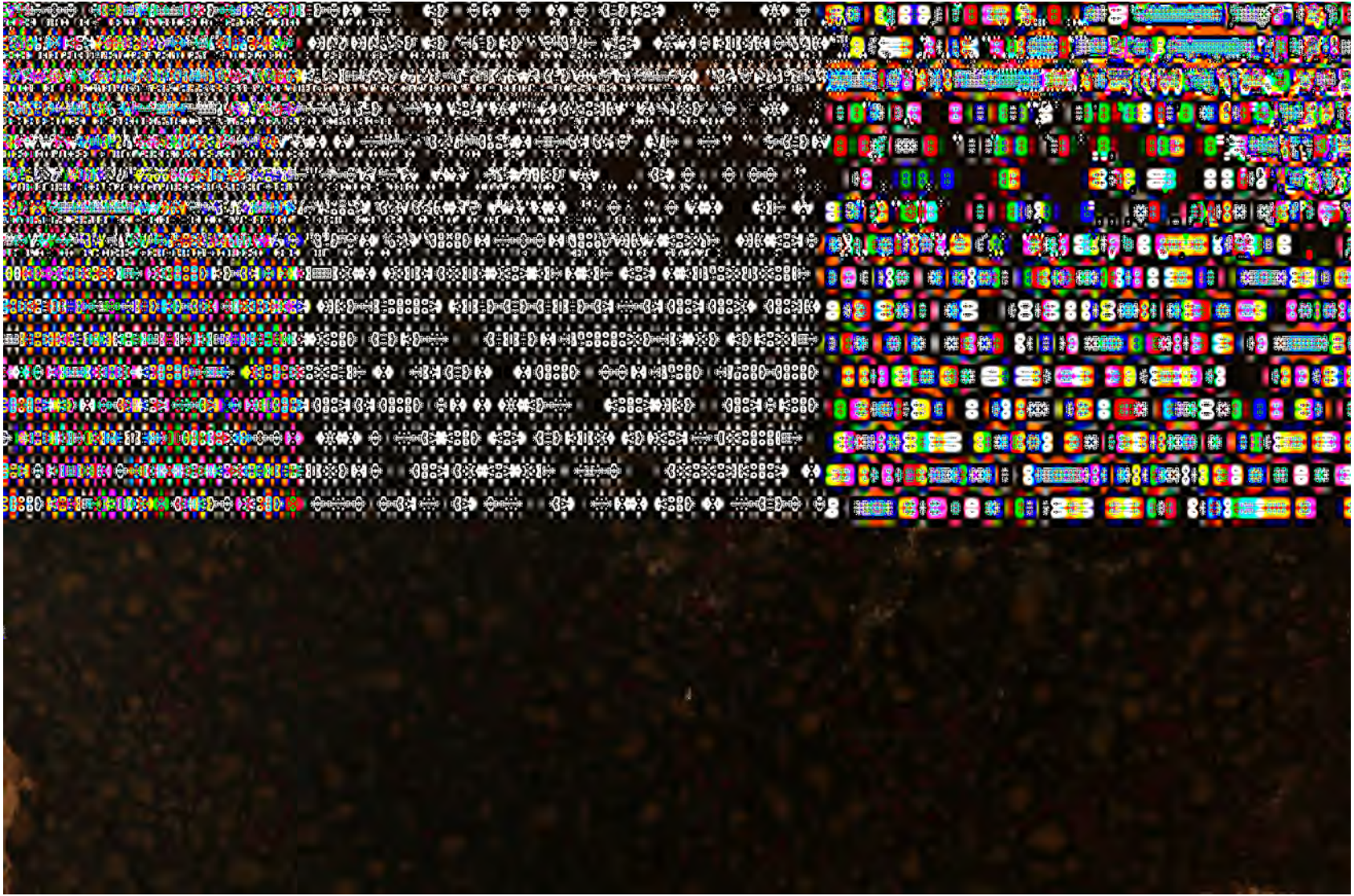
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

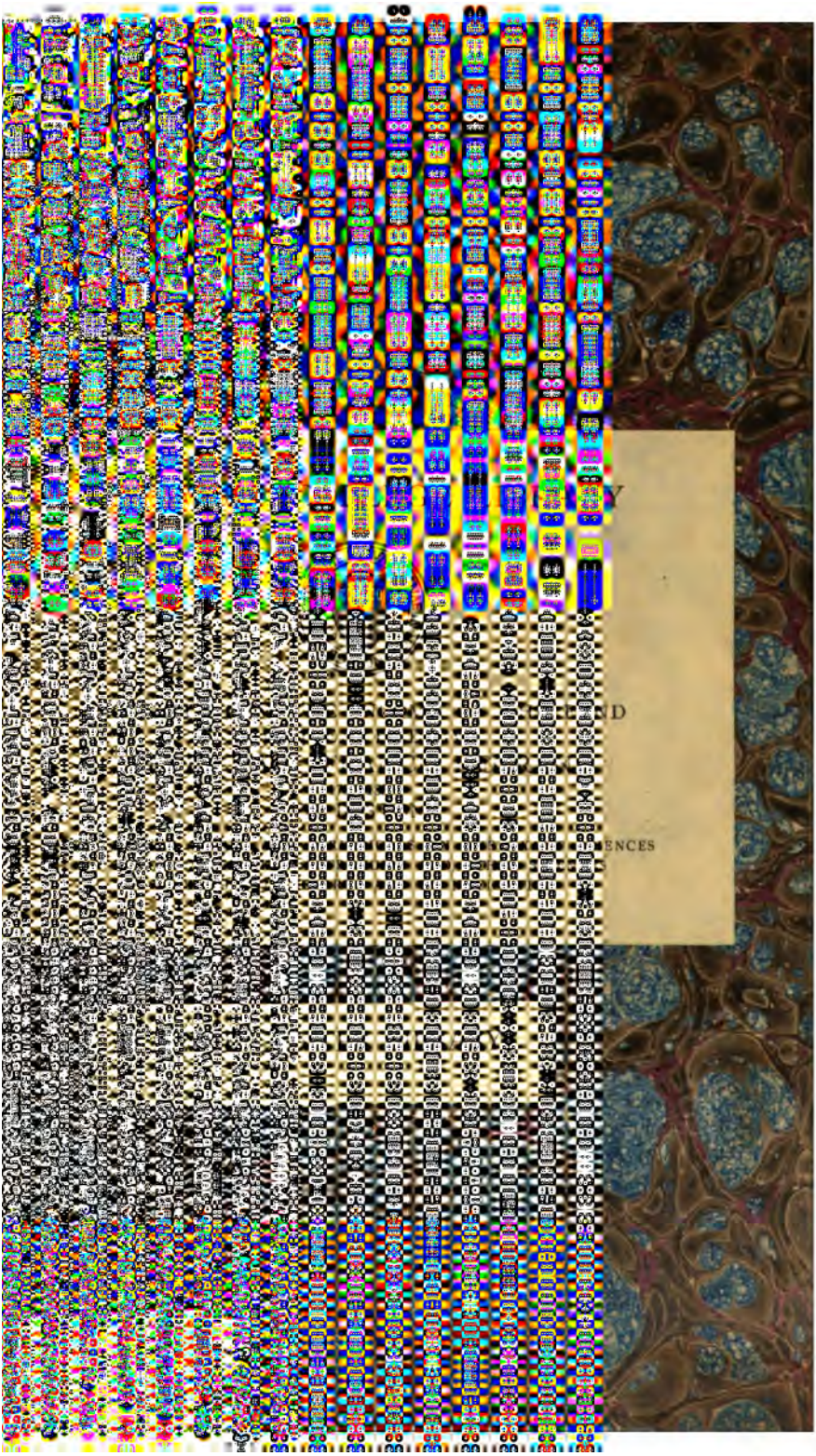
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

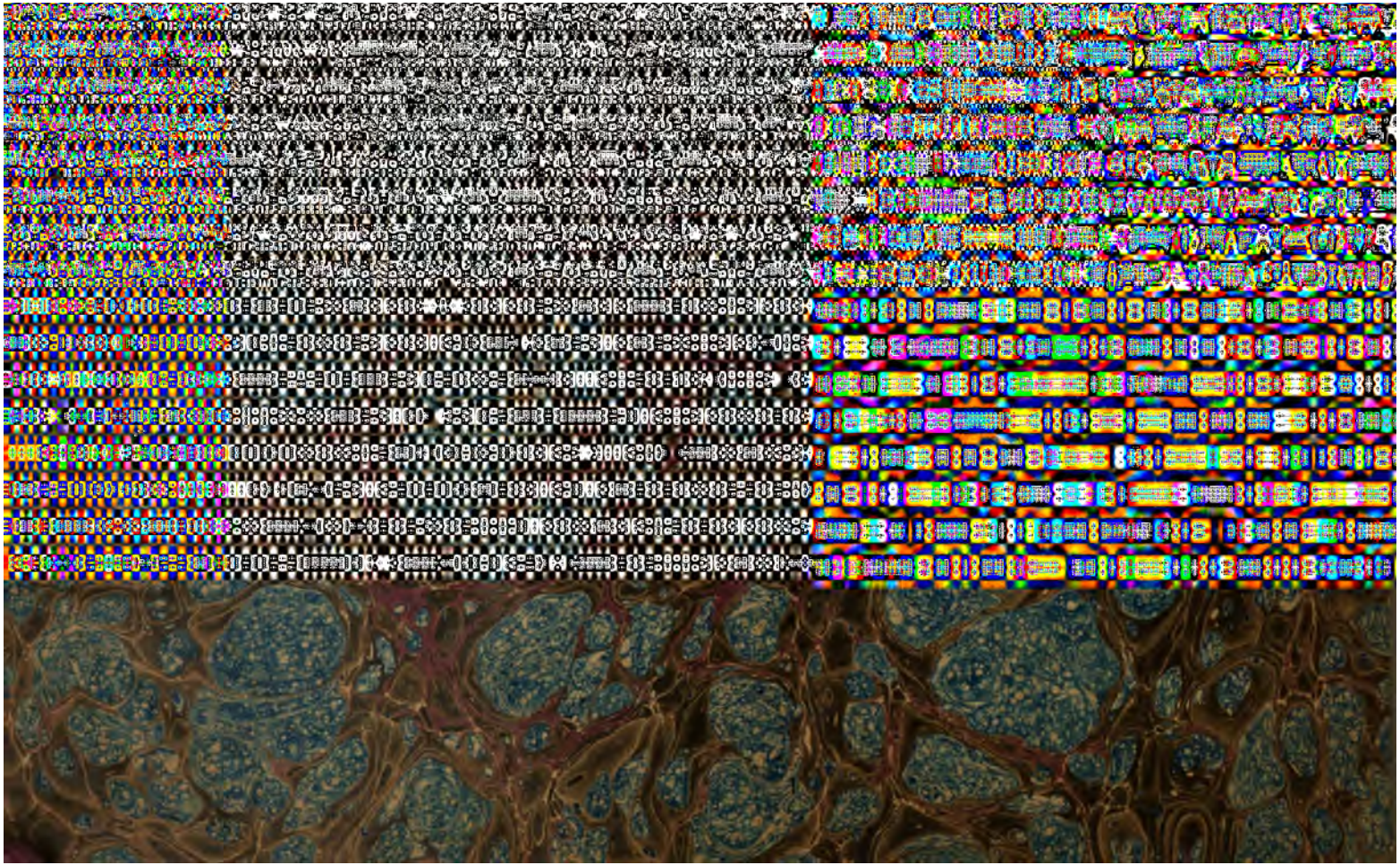
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

**À propos du service Google Recherche de Livres**

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`







# TRAITÉ

DE

# CHIMIE HYDROLOGIQUE

## PRINCIPAUX TRAVAUX DE L'AUTEUR

### SUR LES EAUX MINÉRALES.

Dictionnaire général des eaux minérales et d'hydrologie médicale. Comprenant la géographie et les stations thermales, la pathologie thérapeutique, la chimie analytique, l'histoire naturelle, l'aménagement des sources, l'administration thermale, etc., en collaboration avec MM. Durand-Fardel, inspecteur des sources d'Hauterive, à Vichy; Lebret, inspecteur des eaux minérales de Barèges, et Jules François, ingénieur en chef des mines. 2 vol. in-8. Paris, 1860.

Etudes physiques et chimiques des eaux minérales de Châteauneuf (Puy-de-Dôme). (Comptes rendus des travaux de la Société d'hydrologie médicale, t. I, 1855.)

Recherches sur la composition chimique de l'eau minérale de Neyrac (Ardèche). (Annales de la société d'hydrologie médicale, t. III, et tirage à part, in-8 de 59 pages. 1856.)

Etudes chimiques sur les eaux minérales de Néris (Allier). (Annales de la société d'hydrologie médicale, t. III, in-8 de 67 pages. 1858.)

Mémoire sur les propriétés physiques et la composition chimique des eaux minérales de Saint-Nectaire (Puy-de-Dôme), in-8 de 30 pages. 1859.

Etudes sur les eaux minérales et thermales de Plombières (Vosges) [en collaboration avec M. Jutier, ingénieur des mines,] 1 vol. grand de 229 pages. 1861.

Expériences sur l'aération des eaux. (Mémoires de l'Académie de médecine, 1863, t. XXVI, p. 229 à 244.)

Etude chimique des eaux minérales du Mont d'or (Puy-de-Dôme), in-8 de 68 pages. 1862.

Etude physique et chimique des eaux minérales de la Bourboule (Puy-de-Dôme), broch. in-8 de 54 pages, 1862.

Etudes chimiques, physiologiques et thérapeutiques sur les eaux minérales d'Uriage (Isère) [en collaboration avec M. le Dr Doyon] in-8 de 60 pages, 1864.

Mémoire sur les propriétés physiques et la composition chimique des eaux minérales de Chatelguyon (Puy-de-Dôme), broch. in-8 de 14 pages, 1864.

Etudes physiques et chimiques sur les eaux chaudes (Basses-Pyrénées) [en collaboration avec M. Mialhe,] in-8 de 50 pages, 1867.

Analyse chimique de l'eau de la Mer rouge [en collaboration avec M. Robinet], (Journal de pharmacie et de chimie, t. III, p. 241, 1866).

Analyse de l'eau du volcan de Popocatepelt, au Mexique (Journal de pharmacie et de chimie, t. XLIII, p. 433, 1863).

---

COULOMMIERS. — Typ. A. MOUSSIN.

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE HYDROLOGIQUE

comprenant

DES NOTIONS GÉNÉRALES D'HYDROLOGIE

ET

## L'ANALYSE CHIMIQUE

DES EAUX DOUCES ET DES EAUX MINÉRALES

PAR JULES LEFORT

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE, DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE
DE LA SOCIÉTÉ D'HYDROLOGIE MÉDICALE DE PARIS, ETC., ETC.
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

---

DEUXIÈME ÉDITION, REVUE, CORRIGÉE ET AUGMENTÉE

AVEC 50 FIGURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE

ET UNE PLANCHE EN CHROMOLITHOGRAPHIE

PARIS

LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS

19, RUE HAUTEFEUILLE, PRÈS LE BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1873

Tous droits réservés.

Chem 1128.73

HARVARD COLLEGE
FEB 10 1921
LIBRARY

Degrand fund

La planche chromolithographiée doit être placée page 673

A MONSIEUR

LE PROFESSEUR BUSSY

MEMBRE DE L'INSTITUT (ACADÉMIE DES SCIENCES) ET DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS, ETC.,
OFFICIER DE LA LÉGION-D'HONNEUR,

*Témoignage de mon respectueux attachement.*

JULES LEFORT.

# PRÉFACE

Depuis la publication de la première édition de ce livre (1859), l'hydrologie a acquis dans le champ des sciences chimiques et médicales une place considérable. Au point de vue qui nous occupe plus spécialement, l'étude des eaux tant douces que minérales a fourni le sujet d'un grand nombre d'observations : de nouveaux corps simples ont été découverts ; les méthodes analytiques de ceux qui étaient déjà connus se sont perfectionnées ; et enfin d'heureuses applications de données fournies par l'analyse chimique ont rendu des services de premier ordre à la médecine, à l'hygiène et à l'industrie.

Cette nouvelle édition est donc très-différente de celle qui la précède : c'est ainsi que l'eau pure est étudiée de manière à rendre son histoire physique et chimique aussi complète que possible : nous prouvons, par exemple, avec les pièces à l'appui, que le véritable auteur de la découverte de la composition de l'eau n'est pas celui que les divers traités de chimie nous indiquent.

La *production artificielle de la glace*, l'*aération*, l'*emmagasinage*, la *filtration*, la *conservation*, la *conduite des eaux douces*, l'*approvisionnement d'eau potable par l'eau de mer et l'emploi des eaux d'égouts* forment autant de chapitres entièrement nouveaux dont on ne pourra méconnaître l'importance.

Nous avons complété l'étude générale des eaux minérales par de nombreux articles spéciaux intéressant aussi bien l'exploitation des sources que la médecine thermale, la physique et la chimie. Nous citerons, par exemple, les chapitres relatifs au *jaugeage*, au *débit de sources;* à la *sursulfuration des eaux sulfurées;* au *métamorphisme des roches par les sources minérales;* aux *eaux minérales artificielles;* aux *eaux des mines;* aux *lacs salés;* enfin à l'*action de l'eau de mer sur les métaux usuels.*

La partie la plus exclusivement chimique nous a fourni l'occasion de relater la plupart des faits nouveaux et intéressants dont s'est enrichie l'analyse pendant le cours de ces dernières années, comme la découverte du *cœsium,* du *rubidium* et du *thallium*, et les nombreux perfectionnements apportés à la recherche et au dosage des éléments ordinaires des eaux de toute nature.

Notre livre est donc divisé en quatre parties : la *première* est consacrée à l'examen des eaux douces, parmi lesquelles nous rangeons naturellement les eaux atmosphériques sous les trois états, liquide, solide et de vapeur. Après l'indication de leurs propriétés physiques et chimiques nous réservons des chapitres spéciaux pour les propriétés au point de vue de l'hygiène, de l'économie domestique et de l'industrie.

La *seconde partie* est destinée aux eaux minérales, dans lesquelles sont comprises les eaux des mers : la classification, les propriétés physiques, la température naturelle, la minéralisation et les vapeurs y sont l'objet de développements et de discussions particulières.

Dans la *troisième partie* nous abordons l'examen de chacun des principes constitutifs contenus aussi bien dans les eaux douces que dans les eaux minérales et l'eau de mer, et nous faisons connaître les différentes opinions émises par les auteurs sur la nature et l'origine de ces substances.

La *quatrième partie* est réservée à l'analyse qualitative et quantitative des eaux douces, des eaux minérales et de l'eau de mer, et des principes constitutifs pris en particulier.

L'interprétation des résultats obtenus par l'analyse, l'essai des eaux douces au moyen de la méthode que MM. Boutron et F. Boudet ont publiée, sont décrits avec toute l'importance que méritent de pareils sujets. Nous faisons connaître le détail d'une analyse d'eau minérale prise parmi les moins riches en principes fixes, afin qu'on puisse l'appliquer également à l'examen des eaux douces.

Enfin cette quatrième partie est terminée par l'indication des calculs que nécessite l'analyse théorique des eaux, en général.

Nous nous sommes efforcé, tout en n'omettant aucun point essentiel, d'être aussi bref et concis que possible dans l'exposition des faits relatifs à l'hydrologie. Bien convaincu que la science n'a rien à gagner à la description des procédés analytiques, impraticables ou inexacts, nous signalons seulement les découvertes et les innovations qui méritent d'être propagées, et beaucoup d'entre elles sont l'objet de discussions étayées sur les recherches spéciales que nous avons entreprises à cet égard.

Puissions-nous être arrivé au but de nos efforts, et nous en serons récompensé si cette édition contribue à répandre des notions vraiment utiles à l'étude générale de l'eau.

Mai 1873.

# TABLE MÉTHODIQUE

## DES MATIÈRES CONTENUES DANS CE VOLUME.

---


PRÉFACE. . . . . VII
NOTIONS PRÉLIMINAIRES. . . . . 1

**LIVRE PREMIER.**

DES EAUX DOUCES DANS LA NATURE.

I. HISTORIQUE DE LA DÉCOUVERTE DE LA COMPOSITION DE L'EAU.. 7
II. SYNTHÈSE, ANALYSE ET COMPOSITION DE L'EAU. . . . . 14
III. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'EAU PURE.. . . . . 22
§ I. Caractères organoleptiques. . . . . 22
§ II. Compressibilité de l'eau . . . . . 22
§ III. Action de l'électricité sur l'eau . . . . . 23
§ IV. Densité de l'eau pure. . . . . 24
§ V. Action de la chaleur et dilatation de l'eau . . . . . 25
§ VI. Tension de la vapeur d'eau . . . . . 26
§ VII. Chaleur latente de vaporisation de l'eau . . . . . 28
§ VIII. Ebullition de l'eau . . . . . 28
§ IX. Dissociation de l'eau . . . . . 30
§ X. Spectre de la vapeur d'eau . . . . . 32
§ XI. Action de la lumière sur l'eau . . . . . 33
§ XII. Distillation de l'eau. . . . . 34
IV. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'EAU PURE. . . . . 36
§ I. Action des métalloïdes et des métaux sur l'eau . . 36
§ II. L'eau considérée comme agent de dissolution, de contact et de milieu. . . . . 39
§ III. Eau de réaction . . . . . 46
V. DOSAGE IMMÉDIAT DE L'EAU. . . . . 52
§ I. Dosage de l'eau dans les gaz . . . . . 53
§ II. Dosage de l'eau dans les corps liquides. . . . . 55
§ III. Dosage de l'eau dans les corps solides . . . . . 57
VI. ÉTAT NATUREL DES EAUX DOUCES EN GÉNÉRAL. . . . . 62
§ I. Propriétés physiques. . . . . 62
§ II. Densité . . . . . 64
§ III. Température . . . . . 64
VII. EAU EN VAPEUR. . . . . 67
VIII. FORMES DIVERSES DE L'EAU LIQUIDE. . . . . 69
§ I. Nuages. . . . . 69
§ II. Brouillards. . . . . 71
§ III. Serein. . . . . 73

§ IV. Rosée. . . . . 74
§ V. Pluie . . . . . 78
IX. Sources d'eau douce. . . . . 89
§ I. Intermittence des sources d'eaux douces et d'eaux minérales. . . . . 94
X. Eaux courantes, ruisseaux, rivières et fleuves. . . . . 100
XI. Puits. . . . . 108
§ I. Puits d'eau vive. . . . . 108
§ II. Puits artésiens . . . . . 109
§ III. Puits d'eau stagnante . . . . . 112
§ IV. Puits instantanés. . . . . 114
§ V. Puisards . . . . . 115
§ VI. Citernes . . . . . 116
§ VII. Puits perdus ou boit-tout . . . . . 119
XII. Eaux stagnantes. . . . . 120
§ I. Mares. . . . . 120
§ II. Étangs . . . . . 121
§ III. Marais souterrains . . . . . 122
§ IV. Lacs d'eau douce . . . . . 123
XIII. Formes diverses de l'eau solide. . . . . 126
§ I. Grêle et grésil. . . . . 126
§ II. Verglas . . . . . 130
§ III. Gelée blanche. . . . . 130
§ IV. Givre. . . . . 131
§ V. Neige . . . . . 131
§ VI. Neiges éternelles et glaciers . . . . . 136
§ VII. Glace . . . . . 138
XIV. Production artificielle de la glace. . . . . 146
XV. Utilisation des eaux douces. . . . . 152
§ I. Emmagasinage des eaux. . . . . 153
XVI. Distribution par les conduites des eaux potables. . . . 154
§ I. Conservation des eaux potables dans les vases métalliques . . . . . 156
XVII. Filtration et clarification des eaux. . . . . 159
XVIII. Approvisionnement d'eau potable par le moyen de l'eau de mer. . . . . 167
XIX. Eaux douces au point de vue de l'hygiène. . . . . 171
§ I. Eaux potables . . . . . 173
§ II. Eaux non habituellement potables. . . . . 178
§ III. Eaux douces insalubres . . . . . 182
§ IV. Eaux d'égoûts . . . . . 183
§ V. Eaux vannes . . . . . 191
XX. Eaux douces au point de vue de l'économie domestique. 193
XXI. Eaux douces au point de vue de l'industrie. . . . . 195
XXII. Eaux douces au point de vue de l'agriculture. . . . . 205

## LIVRE DEUXIÈME.

### DES EAUX MINÉRALES EN GÉNÉRAL.

I. Définition des eaux minérales. . . . . 208
II. Classification des eaux minérales. . . . . 210
III. Propriétés physiques des eaux minérales en général. . 216
§ I. Propriétés organoleptiques des eaux minérales . . . 216
§ II. Densité des eaux minérales . . . . . 221

§ III. Action de l'électricité sur les eaux minérales. . . . 221
§ IV. Action de l'air sur les eaux minérales. . . . . 228
IV. TEMPÉRATURE ET ORIGINE DU CALORIQUE DES EAUX MINÉRALES. 229
§ I. Variations dans la température des eaux minérales. . 237
§ II. Calorique comparé des eaux thermales et des eaux douces échauffées. . . . . 241
V. GÉNÉRALITÉS SUR LA MINÉRALISATION DES EAUX. . . . . 242
§ I. Variations de composition des eaux minérales . . . 250
VI. ACTION DE LA CHALEUR SUR LES EAUX MINÉRALES. . . . . 256
§ I. Échauffement artificiel des eaux minérales froides et tempérées. . . . . 256
VII. VAPEUR D'EAU MINÉRALE. . . . . 260
§ I. Vapeurs spontanées. . . . . 261
§ II. Vapeurs forcées. . . . . 263
VIII. ACTION DU FROID SUR LES EAUX MINÉRALES. . . . . 267
§ I. Refroidissement des eaux thermales. . . . . 267
§ II. Congélation des eaux minérales. . . . . 268
IX. EXPLOITATION DES EAUX MINÉRALES. . . . . 269
§ I. Captage des sources minérales. . . . . 269
§ II. Périmètre de protection. . . . . 271
§ III. Aménagement des eaux minérales. . . . . 272
§ IV. Conduites des eaux minérales. . . . . 272
§ V. Buvettes des eaux minérales. . . . . 276
X. DÉBIT ET JAUGEAGE DES SOURCES MINÉRALES. . . . . 277
XI. TRANSPORT ET CONSERVATION DES EAUX MINÉRALES EN BOUTEILLES. . . . . 281
§ I. Embouteillage des eaux minérales. . . . . 281
XII. MODIFICATION DES EAUX MINÉRALES EN BOUTEILLES. . . . . 287
§ I. Sursulfuration des eaux minérales sulfurées en bouteilles . . . . . 295
XIII. EAUX MINÉRALES PULVÉRISÉES OU POUDROYÉES. . . . . 302
XIV. MÉTAMORPHISME DES ROCHES PAR LES EAUX MINÉRALES. . . 307
XV. ACTION DES EAUX MINÉRALES SUR LES MÉTAUX USUELS. . 311
XVI. EAUX MINÉRALES ARTIFICIELLES. . . . . 314
XVII. PRODUITS DÉRIVANT DES EAUX MINÉRALES ET DE L'EAU DE MER. 320
§ I. Eaux mères. . . . . 320
§ II. Sels extraits des eaux minérales. . . . . 323
XVIII. EAUX DE MINES. . . . . 325
XIX. EAUX ACIDES NATURELLES . . . . . 326
XX. LACS SALÉS. . . . . 328
XXI. EAU DE MER . . . . . 330
XXII. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'EAU DE MER . . . . . 331
§ I. Propriétés organoleptiques de l'eau de mer . . . . 331
§ II. Densité de l'eau de mer. . . . . 333
§ III. Température de l'eau de mer . . . . . 334
XXIII. MINÉRALISATION OU SALURE DE L'EAU DE MER . . . . . 338
XXIV. ACTION DE LA CHALEUR SUR L'EAU DE MER. . . . . 341
XXV. ACTION DU FROID SUR L'EAU DE MER . . . . . 342
XXVI. ACTION DE L'EAU DE MER SUR LES MÉTAUX. . . . . 344
XXVII. AIR MARIN . . . . . 350

## LIVRE TROISIÈME.

### PRINCIPES CONSTITUTIFS PROPRES AUX EAUX DOUCES ET AUX EAUX MINÉRALES.


I. Gaz en général. . . . . 354
§ I. Aération des eaux douces . . . . . 357
§ II. Aération des eaux minérales . . . . . 369
§ III. Aération de l'eau de mer . . . . . 371
II. Hydrogènes carbonés. . . . . 373
§ I. Hydrogènes carbonés dans les eaux douces . . . . 373
§ II. — dans les eaux minérales . . . . 374
III. Oxyde de carbone. . . . . 375
IV. Acide carbonique et carbonates . . . . . 375
§ I. Acide carbonique et carbonates dans les eaux douces. 376
§ II. — dans les eaux minérales. . . . . 379
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 384
V. Chlore. . . . . 385
§ I. Chlorures dans les eaux douces. . . . . 385
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 386
§ III. — dans l'eau de mer . . . . . 387
VI. Brome . . . . . 387
§ I. Bromures dans les eaux douces . . . . . 387
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 388
§ III. — dans l'eau de mer . . . . . 389
VII. Iode . . . . . 390
§ I. Iodures dans les eaux douces . . . . . 390
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 392
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 396
VIII. Fluor . . . . . 397
§ I. Fluorures dans les eaux douces. . . . . 397
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 398
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 398
IX. Acide sulfhydrique et sulfures. . . . . 399
§ I. Principes sulfurés dans les eaux douces . . . . . 399
§ II. — dans les eaux minérales. . . . . 401
§ III. Nature et origine des principes sulfurés dans les eaux minérales. . . . . 402
§ IV. Décomposition spontanée des principes sulfurés. . . 408
§ V. Propriétés particulières tirées de la présence des principes sulfurés dans les eaux minérales. . . . . 414
§ VI. Principes sulfurés dans l'eau de mer. . . . . 416
X. Acide sulfurique . . . . . 419
§ I. Sulfates dans les eaux douces. . . . . 419
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 419
§ III. — dans l'eau de mer . . . . . 420
XI. Acide nitrique. . . . . 421
§ I. Nitrates dans les eaux douces. . . . . 421
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 424
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 424
XII. Acide nitreux et nitrites. . . . . 425
XIII. Acide silicique ou silice. . . . . 427
§ I. Silice dans les eaux douces . . . . . 427
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 428
§ III. Silice dans l'eau de mer. . . . . 434

XIV. ACIDE PHOSPHORIQUE . . . . . 433
§ I. Acide phosphorique dans les eaux douces. . . . . 434
§ II. — dans les eaux minérales. . . . . 434
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 435
XV. ACIDE BORIQUE . . . . . 436
§ I. Acide borique dans les eaux douces. . . . . 436
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 436
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 437
XVI. ARSENIC. . . . . 437
§ I. Arsenic et ses composés dans les eaux douces . . . 438
§ II. — dans les eaux minérales. . . . . 439
XVII. POTASSE. . . . . 444
§ I. Sels de potasse dans les eaux douces. . . . . 444
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 445
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 446
XVIII. SOUDE . . . . . 446
§ I. Sels de soude dans les eaux douces . . . . . 446
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 447
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 447
XIX. CŒSIUM, RUBIDIUM ET THALLIUM . . . . . 448
XX. AMMONIAQUE . . . . . 450
§ I. Sels d'ammoniaque dans les eaux douces. . . . . 450
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 453
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 455
XXI. LITHINE. . . . . 456
§ I. Sels de lithine dans les eaux douces . . . . . 456
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 457
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 457
XXII. STRONTIANE. . . . . 458
§ I. Strontiane dans les eaux douces. . . . . 458
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 458
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 459
XXIII. BARYTE . . . . . 459
XXIV. CHAUX . . . . . 460
§ I. Sels de chaux dans les eaux douces . . . . . 460
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 464
§ III. — dans l'eau de mer . . . . . 466
XXV. MAGNÉSIE. . . . . 467
§ I. Sels de magnésie dans les eaux douces . . . . . 467
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 468
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 469
XXVI. ALUMINE . . . . . 469
§ I. Alumine dans les eaux douces . . . . . 469
§ II. — dans les eaux minérales . . . . . 470
§ III. — dans l'eau de mer. . . . . 471
XXVII. GLUCYNE.. . . . . 471
XXVIII. MANGANÈSE. . . . . 471
§ I. Sels de manganèse dans les eaux douces . . . . . 472
§ II. — dans les eaux minérales. . . . . 472
§ III. — dans l'eau de mer . . . . . 473
XXIX. FER . . . . . 473
§ I. Sels de fer dans les eaux douces . . . . . 473
§ II. — dans les eaux minérales. . . . . 474
§ III. — dans l'eau de mer . . . . . 475
XXX. COBALT ET CUIVRE. . . . . 476
§ I. Sels de cuivre dans les eaux minérales. . . . . 476

§ II. Sels de cuivre dans l'eau de mer . . . . . 478
XXXI. Argent et or. . . . . 478
XXXII. Plomb, antimoine et étain. . . . . 480
XXXIII. Matières organiques . . . . . 481
§ I. Acide crénique et apocrénique . . . . . 482
§ II. Bitume . . . . . 485
§ III. Acides acétique, butyrique, propionique et formique. 486
XXXIV. Matières organiques azotées en général . . . . . 488
XXXV. Matière organique azotée soluble . . . . . 493
§ I. Matière organique azotée soluble des eaux douces . 493
§ II. — des eaux minérales . . . . . 495
§ III. — de l'eau de mer. . . . . 498
XXXVI. Matière organique azotée insoluble. . . . . 499
§ I. Matière organique azotée insoluble des eaux douces. 499
§ II. — des eaux minérales. . . . . 500
XXXVII. Matière organisée ou conferves . . . . . 504
§ I. Conferves des eaux douces . . . . . 505
§ II. — des eaux minérales. . . . . 507
§ III. — de l'eau de mer . . . . . 517
XXXVIII. Infusoires . . . . . 517
§ I. Infusoires des eaux douces. . . . . 518
§ II. — des eaux minérales. . . . . 519
§ III. — de l'eau de mer. . . . . 519
XXXIX. Phosphorescence et lactescence de la mer. . . . . 519
XL. Dépots des eaux en général . . . . . 522
§ I. Dépôts naturels des eaux douces. . . . . 523
§ II. Limon des eaux douces. . . . . 528
§ III. Dépôts naturels des eaux minérales. . . . . 530
§ IV. Limon et boue des eaux minérales . . . . . 536
§ V. Dépôts de l'eau de mer . . . . . 539

## LIVRE QUATRIÈME.

### ANALYSE CHIMIQUE DES EAUX DOUCES ET DES EAUX MINÉRALES.

I. Opérations analytiques préliminaires . . . . . 540
§ I. Eaux douces. . . . . 540
§ II. Eaux minérales. . . . . 541
II. Analyse chimique qualitative. . . . . 545
§ I. Eaux douces. . . . . 546
§ II. Eaux minérales bicarbonatées. . . . . 552
§ III. — sulfurées . . . . . 555
§ IV. — sulfatées . . . . . 560
§ V. — chlorurées. . . . . 562
§ VI. — ferrugineuses . . . . . 564
III. Analyse chimique quantitative. . . . . 566
§ I. Mesurage des eaux. . . . . 566
§ II. Evaporation des eaux . . . . . 567
§ III. Préparation des précipités destinés à l'analyse . . . 571
IV. Détermination de la température . . . . . 575
V. Détermination de la densité . . . . . 578
VI. Dosage de l'oxygène et de l'azote . . . . . 580
VII. Recherche et dosage du proto et du bicarbure d'hydrogène. 586
VIII. Recherche et dosage de l'oxyde de carbone. . . . . 586
IX. Dosage de l'acide carbonique . . . . . 587
§ I. Acide carbonique total . . . . . 588

§ II. Acide carbonique partiel ou libre . . . . . 597
§ III. — des dépôts spontanés. . . . . 600
§ IV. Dosage des bicarbonates . . . . . 602
X. SÉPARATION ET DOSAGE DU CHLORE . . . . . 605
XI. RECHERCHE ET DOSAGE DU BROME . . . . . 607
XII. RECHERCHE ET DOSAGE DE L'IODE. . . . . 613
XIII. RECHERCHE DU FLUOR . . . . . 627
XIV. RECHERCHE ET DOSAGE DU SOUFRE ET DE SES DÉRIVÉS . . . 631
§ Séparation et dosage de l'acide sulfhydrique mélangé ou combiné avec les sulfures. . . . . 643
XV. GAZ DES EAUX SULFURÉES. . . . . 648
XVI. RECHERCHE ET DOSAGE DES HYPOSULFITES. . . . . 649
XVII. ANALYSE SUCCESSIVE DE TOUS LES PRINCIPES SULFURÉS. . . 651
XVIII. RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE. . . . . 655
XIX. RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE . . . . . 657
XX. RECHERCHE DE L'ACIDE NITREUX. . . . . 663
XXI. RECHERCHE ET DOSAGE DE LA SILICE . . . . . 664
XXII. RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE . . . . . 665
XXIII. RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ACIDE BORIQUE . . . . . 667
XXIV. RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ARSENIC . . . . . 670
XXV. SÉPARATION ET DOSAGE DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE . . 676
XXVI. RECHERCHE DU CŒSIUM ET DU RUBIDIUM. . . . . 678
XXVII. RECHERCHE DU THALLIUM . . . . . 685
XXVIII. RECHERCHE ET DOSAGE DE L'AMMONIAQUE . . . . . 686
XXIX. RECHERCHE ET DOSAGE DE LA LITHINE. . . . . 691
XXX. RECHERCHE ET DOSAGE DE LA STRONTIANE. . . . . 694
XXXI. RECHERCHE ET DOSAGE DE LA BARYTE. . . . . 696
XXXII. RECHERCHE ET DOSAGE DE LA CHAUX . . . . . 699
XXXIII. RECHERCHE ET DOSAGE DE LA MAGNÉSIE. . . . . 701
XXXIV. RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ALUMINE. . . . . 702
XXXV. RECHERCHE DE LA GLUCYNE. . . . . 703
XXXVI. RECHERCHE ET DOSAGE DU MANGANÈSE. . . . . 704
XXXVII. RECHERCHE ET DOSAGE DU FER . . . . . 707
XXXVIII. RECHERCHE DU COBALT. . . . . 710
XXXIX. RECHERCHE ET DOSAGE DU CUIVRE . . . . . 711
XL. RECHERCHE DE L'ARGENT. . . . . 712
XLI. RECHERCHE ET DOSAGE DU PLOMB, DE L'ÉTAIN ET DE L'ANTIMOINE. . . . . 713
XLII. RECHERCHE DES ACIDES CRÉNIQUE ET APOCRÉNIQUE . . . . . 716
XLIII. RECHERCHE DU BITUME. . . . . 718
XLIV. RECHERCHE DES ACIDES ACÉTIQUE, FORMIQUE, PROPIONIQUE ET BUTYRIQUE . . . . . 718
XLV. RECHERCHE ET DOSAGE DES MATIÈRES ORGANIQUES . . . . . 720
XLVI. DÉTERMINATION DU RÉSIDU SALIN DES EAUX . . . . . 727
XLVII. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS OBTENUS PAR L'ANALYSE . . 731
XLVIII. HYDROTIMÉTRIE . . . . . 742
XLIX. EXEMPLE D'UNE ANALYSE D'EAU MINÉRALE. . . . . 755
L. CALCULS RELATIFS A L'ANALYSE QUANTITATIVE DES EAUX . . 773
§ I. Tableau des équivalents. . . . . 773
§ II. Formules et compositions centésimales des combinaisons gazeuses et salines anhydres représentées habituellement dans les analyses des eaux. . . . 776
§ III. Corrections relatives à la tension de la vapeur d'eau, à la pression et à la température du gaz azote . . 779
§ IV. Table relative aux essais sulfurométriques. . . . . 781
§ V. Tables de Poggendorff . . . . . 782

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE HYDROLOGIQUE

## NOTIONS PRÉLIMINAIRES

Depuis un temps immémorial, l'eau a été reconnue comme pouvant affecter indifféremment l'état *solide*, l'état *liquide* et l'état de *vapeur*. Telles sont, en effet, les formes principales sous lesquelles cet élément se présente à nous dans la nature.

Mais indépendamment de ces trois états, on en admet encore un quatrième que M. Boutigny a fait connaître sous le nom d'état *globulaire* ou *sphéroïdal*, et qui est le résultat de l'action d'une température élevée sur l'eau liquide. Ainsi, lorsqu'on chauffe au rouge blanc un vase de métal et qu'on y projette une petite quantité d'eau, on voit celle-ci rouler dans tous les sens sans toucher le vase, en prenant la forme d'une petite sphère. Des expériences très-précises évaluent de 96° à 98° la température que l'eau acquiert dans cette circonstance. Quant au phénomène en lui-même, il est attribué généralement à ce que la goutte ou la sphère est tenue en suspension par la vapeur dégagée par elle.

A différentes époques on s'est demandé quelle était la forme primitive ou la plus naturelle de l'eau, mais jamais ce problème n'a été résolu d'une manière satisfaisante. Si on considère que toujours les états liquide, solide et de vapeur ont existé con-

curremment dans la nature; que les variations de température et de pression atmosphérique ont pour effet de faire passer sans cesse l'eau de l'un de ces états dans un autre, on est amené à conclure qu'ils sont primitifs au même titre, et que l'un n'est pas plus naturel que l'autre.

Suivant la position qu'elle occupe et les modifications qu'elle subit de la part des agents atmosphériques, l'eau prend des noms particuliers qui rappellent tout de suite, et son origine, et sa constitution; ainsi l'eau solide se convertit, selon les circonstances, en neige, givre, glace; et l'eau liquide, en pluie, brouillard et rosée. Toutes ces variétés d'un même genre diffèrent entre elles beaucoup plus par leurs propriétés physiques que par leurs propriétés chimiques; cependant il convient de distinguer les eaux du sol que l'on nomme quelquefois eaux *telluriques* des eaux de l'atmosphère qui sont désignées sous le nom d'eaux *météoriques*, ainsi que nous aurons souvent l'occasion de le montrer dans le cours de cet ouvrage.

*État liquide.* — L'eau à l'état liquide recouvre plus des trois quarts de notre planète, c'est donc dire qu'elle est le corps le plus répandu dans la nature.

En effet, la surface du globe étant de 5,100,000 myriamètres carrés, celle de l'océan est évaluée à 3,700,000. On a calculé que si la terre était partout unie comme un lac, l'océan la couvrirait d'une couche d'eau ayant près de 200 mètres d'épaisseur.

Les lieux où l'eau se rencontre empruntent suivant son volume, sa provenance, son état de mobilité ou d'immobilité, sa division et sa pureté, des désignations particulières : ainsi, répandue à la surface du sol, elle constitue les ruisseaux, les rivières, les fleuves, les mers, les lacs, les étangs, les mares, etc. Située dans les entrailles de la terre ou bien en jaillissant, elle donne lieu aux courants souterrains et aux sources. Épanchée de l'atmosphère à l'état fragmentaire ou de gouttes, ou bien tenue en suspension dans ce milieu et sous la forme de vésicules [1], elle constitue, par son ensemble, la pluie, les brouillards et les nuages.

1. Les vésicules aqueuses qui marquent le premier passage de l'eau en vapeur en eau liquide, quoique affectant une forme spéciale, ne peuvent

L'eau à l'état liquide occupe donc, non-seulement la surface, mais encore les entrailles de la terre et les régions plus ou moins élevées de l'atmosphère.

Ses caractères génériques sont, comme nous l'avons déjà dit, d'être toujours fluide à la température moyenne, diaphane, insipide, inodore, élastique et peu compressible; de se solidifier facilement par le froid, et de se réduire au contraire en vapeur par la chaleur.

*État solide.* — L'eau solide, suivant sa manière d'être, prend les noms de neige, givre, gelée blanche, grêle, verglas et glace. Sous ces différentes variétés, elle occupe, soit les régions élevées de l'atmosphère, soit la surface du sol, mais jamais on ne la rencontre dans l'intérieur de la terre. Elle résulte toujours de l'abaissement de la température ambiante et d'une diminution de la pression atmosphérique. L'eau solide se maintient sous cet état jusqu'à 0°; une température plus élevée la convertit en eau liquide, puis en vapeur. Elle est tantôt amorphe, tantôt cristallisée régulièrement, transparente ou opaque, plus légère que l'eau liquide, et, comme celle-ci, insipide, inodore, élastique, et réfractant fortement la lumière. Dure et compacte dans la glace, elle est au contraire spongieuse et très-légère dans la neige.

*Eau en vapeur.* — L'eau à l'état de vapeur ne présente qu'une seule variété. Elle est surtout disséminée dans l'espace par suite de l'évaporation incessante de l'eau liquide et même solide, sous l'influence de l'élévation de la température ambiante, des courants aériens et des variations dans la pression atmosphérique.

L'eau à l'état de vapeur existe aussi dans l'intérieur de la

être distraites de l'eau liquide, parce qu'elles ne sont que des gouttelettes d'eau d'une ténuité extrême auxquelles le mouvement de rotation et l'évaporation dans l'espace ont donné une forme sphérique.

Le mot de vésicule étant depuis longtemps déjà admis dans la science, nous n'avons pas cru devoir le changer; cependant nous aurions préféré celui de sphéroïde ou globule. Une vésicule implique nécessairement l'idée d'un corps creux; or, à part Kratzeinstein, tous les savants qui se sont occupés de cette question ont considéré que les vésicules étaient pleines et parfaitement sphériques. Telle est surtout l'opinion de de Saussure, dont l'autorité ne saurait être mise en doute.

terre, et a pour origine l'eau liquide échauffée par l'action du feu central du globe ou par la température normale du lieu où elle reçoit le calorique.

Considérée au point de vue qui nous occupe dans cet ouvrage, l'eau liquide, que nous prenons comme le premier type et dans tous les cas le plus important, n'est pas une simple combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Quelque soit le lieu où elle existe et d'où elle provienne, à la surface comme dans les profondeurs de la terre, et enfin disséminée dans l'espace, toujours elle est imprégnée de matières minérales et autres Celles-ci, tout en changeant sensiblement les propriétés physiques de l'eau, apportent aussi des modifications profondes dans ses propriétés chimiques, partant dans ses propriétés hygiéniques, thérapeutiques et industrielles.

C'est en se basant sur l'ensemble de ces différences de propriétés que l'eau, à l'état liquide, a été divisée en eau *douce* et en eau *minérale*, ou simple et composée. L'eau est dite *douce* lorsqu'elle contient peu de matières minérales en dissolution, que sa température est à peu près la même que celle de l'air ambiant, et enfin qu'elle n'est pas employée dans l'art de guérir. On la subdivise ensuite en eau *potable* ou *non potable*, suivant qu'elle peut ou non servir de boisson à l'homme.

L'eau liquide est dite *minérale* selon qu'elle renferme en dissolution des substances minérales particulières et en quantité notable, et surtout qu'elle est employée à l'art de guérir. Elle se subdivise encore en eau *minérale froide*, *tempérée* ou *thermale* suivant qu'elle est froide, tiède ou chaude, et en eau minérale *naturelle* ou *artésienne*, selon qu'elle sourd spontanément, ou que la sonde la met au jour. Dans l'eau minérale se range naturellement l'eau qui forme les mers, dont la proportion de matières salines est toujours très-considérable par rapport à celles des eaux qui jaillissent du sol.

Les corps simples compris dans les combinaisons salines et reconnus jusqu'à ce jour dans les eaux sont :

| | | |
|---|---|---|
| L'hydrogène. | Le phosphore. | Le brome. |
| L'oxygène. | L'arsenic. | L'iode. |
| Le soufre. | Le fluor. | Le carbone. |
| L'azote. | Le chlore. | Le bore. |

| | | |
|---|---|---|
| Le silicium. | Le barium. | Le cobalt. |
| Le potassium. | Le strontium. | Le cuivre. |
| Le sodium. | Le calcium. | Le plomb. |
| Le césium. | Le magnésium. | L'étain. |
| Le rubidium. | L'aluminium. | L'antimoine. |
| Le lithium. | Le manganèse. | L'argent. |
| Le thallium. | Le fer. | |

A part l'oxygène et l'azote qui se trouvent souvent dans les eaux à l'état de corps simples, tous les autres donnent lieu, en s'unissant à l'oxygène et à l'hydrogène, aux *principes élémentaires* suivants :

| | |
|---|---|
| 1° Hydrogènes carbonés. | Oxyde de lithium. |
| 2° Oxyde de carbone. | — de césium. |
| 3° Acide carbonique. | — de rubidium. |
| — sulfurique. | — de thallium. |
| — nitrique. | — de barium. |
| — silicique. | — de strontium. |
| — arsénieux. | — de calcium. |
| — arsénique. | — de magnésium. |
| — phosphorique. | — d'aluminium. |
| — borique. | — de manganèse. |
| — hyposulfureux. | — de fer. |
| — sulfhydrique. | — de cobalt. |
| — chlorhydrique. | — de plomb. |
| — fluorhydrique | — d'étain. |
| — bromhydrique. | — de cuivre. |
| — iodhydrique. | — d'antimoine. |
| 4° Oxyde de potassium. | — d'argent. |
| — de sodium. | |

Ces *principes élémentaires*, en s'unissant les uns avec les autres, forment des sels sous les dénominations suivantes :

| | |
|---|---|
| Carbonates neutres et bicarbonates.<br>Sulfates.<br>Nitrates.<br>Phosphates.<br>Arsénites et arséniates.<br>Hyposulfites.<br>Sulfures et sulfhydrates de sulfures.<br>Chlorures.<br>Bromures.<br>Iodures.<br>Fluorures.<br>Silicates.<br>Borates. | Alcalins, terreux et métalliques. |

Tels sont les différents sels dont les chimistes ont signalé l'existence dans les eaux douces et les eaux minérales. Mais outre ces substances qui ont reçu depuis longtemps le nom de *minéralisantes*, les analyses y ont encore constaté des matières organiques, ou en dérivant :

De la matière organique azotée.
De l'ulmine.
De l'acide ulmique.
De l'acide crénique
De l'acide apocrénique.

Des matières organisées :

Des algues, conferves, etc.
Des animaux infusoires.

Et des acides organiques volatils :

Butyrique.
Acétique.
Formique.
Propionique.

C'est à dessein que nous omettons de signaler certaines substances minérales indiquées dans ces derniers temps par plusieurs chimistes, et dont l'existence a été révoquée en doute par d'autres. Tant qu'elles n'auront pas été reconnues dans d'autres eaux minérales, et surtout qu'on ne sera pas parvenu à les isoler d'une manière plus évidente qu'on ne l'a fait jusqu'à ce jour, nous sommes autorisé à les considérer comme douteuses, sinon comme des erreurs d'observation.

Est-ce à dire pour cela que les eaux ne puissent pas contenir d'autres substances que celles inscrites dans ces tableaux? pas le moins du monde. Nous pouvons même ajouter que lorsque l'analyse chimique aura perfectionné davantage ses modes d'investigations, lorsqu'on aura, par exemple, opéré sur des volumes très-considérables d'eau, on arrivera à constater la présence de matières qu'on ne soupçonnait pas dans les eaux telluriques. Il ne faut pas oublier que les eaux sont journellement en contact avec des principes minéraux de la nature la plus diverse et qu'elles peuvent dissoudre en quantité infinitésimale. C'est ce que l'analyse spectrale a si bien démontré.

# LIVRE PREMIER

## DES EAUX DOUCES DANS LA NATURE

---

## CHAPITRE I

### HISTORIQUE DE LA DÉCOUVERTE DE LA COMPOSITION DE L'EAU

Dès que l'homme eut la conscience des objets qui l'entouraient, son premier souci fut de chercher à en découvrir l'origine et les effets.

Pour les grands philosophes de l'antiquité, tels que Aristote et Platon, le monde vivant était un assemblage de quatre éléments : le feu, l'air, l'eau et la terre ; ainsi Platon considère que le feu est l'ordre céleste des dieux, l'air le domaine des animaux ailés, l'eau l'habitation des êtres qui ne peuvent vivre que dans ce milieu, enfin la terre le lot du genre humain.

Platon croit encore aux changements mutuels de quelques-uns de ces éléments, puisqu'il indique que l'eau « décomposée (divisée) par le feu peut devenir un corps de feu ou deux corps d'air. »

Quelques historiens qui ont commenté ces dernières paroles n'ont pas manqué d'attribuer à ce grand philosophe la découverte, par une sorte d'inspiration, de la composition de l'eau en ses deux principes élémentaires, l'oxygène et l'hydrogène, tandis que nous n'y voyons qu'un de ces jeux d'imagination comme on en rencontre si souvent dans les écrits des Grecs.

Soumise pendant une longue suite de siècles aux suppositions les plus étranges et les moins vraisemblables, l'eau ne devint l'objet d'expériences sérieuses qu'à la fin du dernier siècle.

Vers l'année 1760, la chimie commençait enfin à sortir des ténèbres dans lesquelles la méthode hermétique l'avait plongée ;

le phlogistique avait cours dans la science, et la transmutation des métaux était encore considérée comme possible, puisque la transformation de l'eau en terre n'était pas mise en doute; mais la chimie expérimentale, appuyée sur des faits précis, ne pouvait tarder à avoir raison de toutes les théories basées sur l'empirisme, et c'est précisément par l'analyse même de l'eau que les deux créateurs de la chimie moderne, Lavoisier et Schéele, procédèrent à cette exécution.

Les alchimistes avaient toujours été frappés de ce résultat qu'en faisant bouillir pendant des mois entiers, dans des appareils distillatoires en verre, de l'eau distillée, celle-ci abandonnait après sa volatilisation une matière terreuse dont ils ne soupçonnaient pas l'origine. Presque en même temps, et chacun de son côté, Lavoisier [1] et Schéele [2], démontrèrent que cette prétendue matière terreuse formée artificiellement par l'eau n'était que de la silice et du silicate de chaux enlevés au verre.

A partir de cette époque, l'histoire chimique de l'eau acquiert une importance considérable, non-seulement parce que sa véritable nature va enfin être dévoilée, mais parce que les expériences nombreuses auxquelles elles donnent lieu rejaillissent d'une manière directe sur les progrès de la chimie et de la physique.

En 1776 ou 1777, le chimiste Macquer, assisté de Sigaud-Lafond, ayant présenté une soucoupe de porcelaine à la flamme de l'*air inflammable* (hydrogène) qui brûlait tranquillement à l'orifice d'une bouteille, observa que cette flamme n'était accompagnée d'aucune fumée fuligineuse, et il trouva que la soucoupe était couverte de gouttelettes qu'il reconnut pour de l'eau pure. Macquer considérait bien comme très-extraordinaire qu'un feu pût se produire sans fumée, mais il se contenta de signaler le fait sans chercher autrement à en découvrir la portée.

Peu de temps après, le physicien anglais Warltire, voulant s'assurer si la chaleur est ou n'est pas pesante, imagina de brûler au moyen de l'étincelle électrique, un certain nombre de gaz dans un globe de cuivre, d'une capacité et d'un poids dé-

1. Lavoisier, *Sur la nature de l'eau* (Mémoire de l'Académie des sciences, 1770, p. 73 et 90).
2. Schéele, *Traité de l'air et du feu*, Upsal et Leipsick, 1777.

terminés à l'avance. Dans une de ses expériences dont il rendit compte par une lettre datée de Birmingham le 18 avril 1781 et adressée à Piestley, Warltire annonça qu'en foudroyant par l'étincelle un mélange d'oxygène et d'hydrogène il se précipitait de l'eau sur les parois du vase de métal.

Priestley s'empressa de contrôler les expériences de Warltire, et il vit, en effet, un vaisseau de verre dans lequel il avait fait détonner un mélange d'oxygène et d'hydrogène, se couvrir de rosée. A son tour, Priestley fit part de son observation à James Watt, son ami, qui lui répondit la lettre suivante datée du 26 avril 1783.

« Quels sont les produits de votre expérience ? de l'*eau*, de la « *lumière*, de la *chaleur*. Ne sommes-nous pas, dès lors, auto- « risés à en conclure que l'eau est un composé des deux gaz « oxygène et hydrogène, privés d'une partie de leur chaleur la- « tente ou élémentaire ; que l'oxygène est de l'eau privée de « son hydrogène, mais unie à de la chaleur et à de la lumière « latente ?

« Si la lumière n'est qu'une modification de la chaleur, ou « une simple circonstance de sa manifestation, ou une partie « composante de l'hydrogène, le gaz oxygène sera de l'eau pri- « vée de son hydrogène, mais unie à de la chaleur latente. »

Est-il possible de mieux définir la constitution intime de l'eau?

La lettre de Watt, avons-nous dit plus haut, est du 26 avril 1783. Elle fut communiquée par Priestley à divers savants de Londres, et remise aussitôt après à sir Joseph Banks, président de la Société royale, pour être lue dans une des séances de ce corps savant, mais cette lecture n'eut lieu qu'au bout d'un an; néanmoins la lettre resta aux archives de la société, et elle figure dans le 74e volume des *Transactions philosophiques*, avec sa véritable date du 26 avril 1783. On l'y trouve fondue, dit Arago auquel nous empruntons ces détails [1], dans une lettre de Watt à Deluc, en date du 26 novembre 1783, et distinguée par des guillemets renversés apposés par le secrétaire de la Société royale.

C'est évidemment là un titre de priorité que l'histoire de la

1. François Arago, *Notices biographiques*, James Watt, 1854, t. I, p. 456.

chimie ne saurait méconnaître, mais dont on n'a presque jamais tenu compte.

Cavendish frappé des résultats observés par Warltire et par Priestley, et certainement au courant de la conclusion qui en avait été tirée par Watt, répéta les expériences de tous ses compatriotes, et il fut conduit à la même explication que celle donnée par Watt, mais en disant plus positivement « que le « gaz oxygène était de l'eau privée de phlogistique, et le gaz « hydrogène de l'eau sursaturée de la même substance hypo- « thétique, et enfin que par la combinaison réciproque de ces « gaz, l'eau reparaissait dans son état primitif. »

Mais il est important de dire tout de suite que la conclusion résultant des expériences de Cavendish ne fut communiquée que le 15 janvier 1784 à la Société royale de Londres, alors que tous les physiciens et les chimistes savaient que l'hydrogène en brûlant au contact de l'oxygène produisait de l'eau, et que Lavoisier avait déja signalé, en France, que l'eau était un corps composé. On verra tout à l'heure le parti que nous tirerons de ces remarques.

En effet, pendant que Cavendish se livrait à des recherches semblables à celles de Macquer, de Warltire, de Priestley et de Watt, les savants français ne demeuraient pas inactifs.

Dans un mémoire lu à l'Académie des sciences de Paris vers la fin de l'année 1783, (Séance de la rentrée publique de la Saint-Martin 1783) Lavoisier annonça que les premières tentatives qu'il avait faites pour découvrir la nature de l'eau, remontaient à l'année 1776 ou 1777, c'est-à-dire au moment même où Macquer observait la production de l'eau pendant la combustion à l'air de l'hydrogène.

Dans ce mémoire, Lavoisier a indiqué qu'il était arrivé le 24 juin 1783 à produire de l'eau de toutes pièces, au moyen de deux caisses pneumatiques dont l'une fournissait de l'hydrogène, et l'autre de l'oxygène en assez grande quantité pour qu'on pût continuer plus longtemps la combustion.

Cette expérience est demeurée célèbre, parce que le lendemain Lavoisier et de Laplace en rendirent compte à l'Académie des sciences en concluant que l'eau n'est point un élément, mais qu'elle est un composé d'air inflammable (hydrogène) et d'air vital (oxygène).

D'autre part, pendant que Cavendish en Angleterre et Lavoisier en France, se livraient à ce genre d'étude, Monge, habitant alors Mézières, arrivait à des résultats identiques, et il constatait que le poids de l'eau obtenue par la combustion de l'hydrogène et de l'oxygène était, à très-peu de chose près, égal à celui des deux gaz employés. « Nous ignorions alors, dit Lavoisier, que M. Monge s'occupât du même « objet et nous ne l'apprîmes que quelques jours après par « une lettre qu'il adressa à M. Vandermonde, et que ce dernier « lut à l'Académie. »

Dans le mémoire de Lavoisier, présenté à l'Académie des sciences de Paris, à la fin de l'année 1783, il existe un autre paragraphe que nous allons transcrire textuellement parce que les historiens, oubliant la part considérable qui revient à Watt dans la découverte de la composition de l'eau, en ont attribué faussement l'honneur à Cavendish. « Ce fut le 24 juin 1783, « que nous fîmes cette expérience, M. de Laplace et moi, en « présence de MM. Leroi, Vandermonde, de plusieurs autres « académiciens, et de M. Blagden, aujourd'hui secrétaire de la « Société royale de Londres ; ce dernier nous apprit que M. Ca- « vendish avait déjà essayé, à Londres, de brûler de l'air in- « flammable dans des vaisseaux fermés, et qu'il avait obtenu « une quantité très-sensible d'eau. »

Comme Lavoisier ne parle pas de Watt dont la lettre à Priestley n'était évidemment pas connue en France, on en a tiré la conséquence que lorsque Lavoisier et de Laplace firent leur communication à l'Académie des sciences, Cavendish s'était déjà nettement prononcé sur la composition de l'eau. Rien n'est moins fondé que cette assertion.

Nous rappellerons, en effet, que c'est le 25 juin 1783 que Lavoisier et de Laplace annonçaient à l'Académie des sciences de Paris le résultat de leur expérience, tandis que la publication du mémoire de Cavendish à la Société royale de Londres est seulement du 15 janvier 1784.

Et d'abord, c'est devant des témoins dignes de foi que Blagden informe Lavoisier que Cavendish avait essayé, à Londres, de brûler de l'air inflammable, et qu'il avait obtenu une quantité d'eau très-sensible ; mais, entre cette réaction déjà connue de tout le monde et l'indication formelle que l'eau est un composé

d'hydrogène et d'oxygène il y a une distance considérable.

Comment croire maintenant que Lavoisier, si minutieux dans l'historique des faits qu'il étudie, si exact dans tout ce qu'il décrit, vienne, en compagnie de de Laplace, indiquer à l'Académie des sciences de Paris, avec une certaine solennité, et comme une grande découverte, que *l'eau n'est point une substance simple et qu'elle est composée poids pour poids d'air inflammable et d'air vital*, s'il a appris par Blagden que Cavendish a déjà formulé la même conclusion?

Il est vrai que dans une addition de Blagden faite avec le consentement de Cavendish, on donne aux expériences de ce dernier chimiste la date de l'été de 1781, mais il est vrai aussi que, d'après les recherches de Lord Brougham [1], *cette addition est postérieure à l'arrivée du mémoire de Lavoisier en Angleterre*. Ici, le but de Blagden est facile à comprendre, il voulait donner à Cavendish, son ami, tout l'honneur de la découverte faite par Watt, puis de la confirmation de cette découverte faite par Lavoisier. Ce jugement est grave assurément, mais le dépouillement minutienx des pièces du procès est la meilleure preuve que l'accusation portée par lord Brougham est parfaitement fondée.

Lord Brougham qui a étudié avec un soin tout particulier l'historique que nous traitons ici a conclu de ses investigations [2] :

1° Qu'il n'y a point de preuves que personne ait donné avant Watt, et dans un document écrit, la théorie actuelle de la composition de l'eau.

2° Que cette théorie, Watt l'établit pendant l'année 1783 en termes plus distincts que ne le fit Cavendish dans son mémoire lu à la Société royale en janvier 1784. En faisant entrer le dégagement de chaleur latente en ligne de compte, Watt ajouta notablement à la clarté de sa conception.

3° Qu'il n'y a aucune preuve, il n'y a même aucune assertion de laquelle il résulte que la théorie de Cavendish (Blagden l'appelle la *conclusion*) ait été communiquée à Priestley avant l'époque où Watt consigna ses idées dans la lettre du 26 avril

1. François Arago, *Notices biographiques*, James Watt, t. I, p. 500.
2. Traduction d'une note historique de lord Brougham sur la découverte de la composition de l'eau. Œuvres de François Arago. *Notices biographiques*, James Watt, t. I, p. 495.

1783; à plus forte raison, rien ne peut faire supposer, surtout quand on a lu la lettre de Watt, que cet ingénieur ait jamais appris quelque chose de relatif à la composition de l'eau, soit de Priestley, soit de toute autre personne.

« 4° Que la théorie de Watt était connue des membres de la Société royale, plusieurs mois avant que les conclusions de Cavendish eussent été confiées au papier; huit mois avant la présentation de ce chimiste à la même Société. Nous pouvons aller plus loin et déduire, des faits et des dates sous nos yeux, que Watt parla le premier de la composition de l'eau; que si quelqu'un le précéda, il n'en existe aucune preuve.

« 5° Qu'enfin, une répugnance à abandonner la doctrine du phlogistique, une sorte de timidité à se séparer d'une opinion depuis si longtemps établie, si profondément enracinée, empêcha Watt et Cavendish de rendre complète justice à leur propre théorie, tandis que Lavoisier, qui avait rompu ces entraves, présenta le premier la nouvelle doctrine dans toute sa perfection. »

En résumé, tout prouve que Watt conçut sa théorie durant le peu de mois ou de semaines qui précédèrent le mois d'avril 1783, et que, deux mois après, Lavoisier, ignorant encore l'hypothèse émise par Watt, énonça le premier en France que l'eau était un composé défini d'hydrogène et d'oxygène. Quant à la part qui reviendrait à Cavendish, les renseignements fournis par ce qui précède, montreraient que ce chimiste connaissait déjà l'opinion de Watt, et qu'il ne se serait décidé à l'adopter définitivement qu'après avoir eu l'avis de Lavoisier.

Les noms de Watt et de Lavoisier doivent donc demeurer seuls et les premiers éternellement attachés à l'histoire de la découverte de la composition de l'eau.

Mais une sanction manquait encore à la découverte toute synthétique de la composition de l'eau, nous voulons parler de la décomposition de ce liquide en ses deux éléments : tel est le problème que, en 1783, Lavoisier et Meusnier entreprirent de résoudre en se basant sur le raisonnement suivant.

« Si véritablement l'eau est formée comme l'annonce la combustion des deux gaz, de l'union de l'*oxygène* avec l'*hydrogène*, on ne pourra la décomposer et obtenir séparément l'un de ces éléments sans présenter à l'autre une substance avec laquelle il

ait plus d'affinité. L'hydrogène ayant plus d'affinité avec l'oxygène qu'avec aucun autre corps, ce n'était pas par ce moyen que pouvait être tentée la décomposition ; c'était donc l'oxygène qu'il fallait attaquer. » (Lavoisier, *Œuvres*, t. II, p. 334).

Lavoisier et Meusnier obtinrent facilement la décomposition de l'eau en lui faisant traverser un canon de fusil rempli de tournure de fer, et chauffé dans un fourneau à réverbère. La fixation de l'air vital, ou oxygène sur le fer, et le dégagement du gaz inflammable, ou hydrogène, permirent alors à ces chimistes de confirmer par l'analyse la belle découverte synthétique faite par l'un d'eux, et de plus, de trouver que l'eau était composée de 85 parties en poids d'oxygène contre 15 parties d'hydrogène, nombres peu différents de ceux que l'on a constatés plus tard par des procédés plus précis.

On comprend que le volume d'eau produit par l'union directe de l'hydrogène et de l'oxygène sous l'influence de l'électricité ne pouvait jamais être bien considérable ; cependant, en 1789, Lavoisier, Lefèvre-Gineau, Meusnier, Fourcroy et Vauquelin en obtinrent près de 4 onces qu'ils trouvèrent en tout semblable à l'eau distillée.

## CHAPITRE II

### SYNTHÈSE, ANALYSE ET COMPOSITION DE L'EAU

Les perfectionnements apportés chaque jour dans les méthodes analytiques, et l'état de plus en plus florissant de la chimie au commencement de notre siècle, ne pouvaient tarder à faire vérifier les expériences de Lavoisier et de Meusnier. C'est alors qu'on vit les savants les plus illustres de cette époque, tels que Gay-Lussac, de Humboldt, de Saussure, Berzelius, Biot, Arago et Dulong entreprendre des analyses longues et minutieuses afin d'établir d'une manière aussi rigoureuse que possible la composition de l'eau.

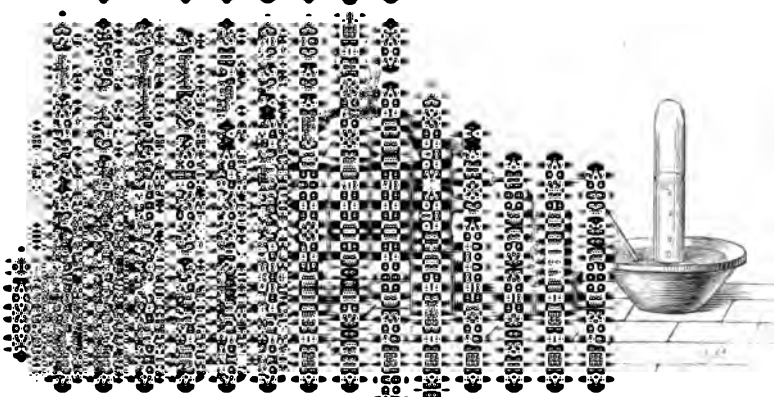
La composition de ce liquide se détermine aussi bien par la synthèse que par l'analyse chimique.

1° Nous savons déjà que toutes les fois que l'hydrogène brûle au contact de l'oxygène pur ou de l'air ambiant, il y a combi-

que jour avec
simplement au
r l'arsenic.
hydrogène, à
e l'eau qui se
celaine qu'on

ne dans l'air
cide par suite
e transforme
hydrogène se
atmosphéri-
que.
bles, celui qui
en tire la con-
end naissance
le monde con-
une tempéra-

fer décompo-
e tandis que



e, on se sert
qué par Lavoi-
celaine verni

[illegible]

[illegible] duit du fil de fer pur [illegible] is très-exactement le [illegible] eau long à réverbère; [illegible] te cornue qui contient [illegible] ôté avec un tube re- [illegible] frigérant. A ce dernier [illegible] l'on met en communi- [illegible] ur la cuve à eau.

[illegible] rté au rouge sombre, [illegible] à la faire passer très- [illegible] cent.

[illegible] l'oxyde noir de fer ou [illegible] est mis en liberté se [illegible]

[illegible] e de l'hydrogène et on [illegible] de celui-ci représente [illegible] urs permettent ainsi de [illegible]

[illegible] lisle et Nicholson, oc- [illegible] métaux, découvrirent [illegible] de Volta se décompo- [illegible] t ils remarquèrent que [illegible] orsque l'eau était préa- [illegible] enés à reconnaître que [illegible] ydrogène se rendait au [illegible] et l'oxygène au pôle [illegible]

[illegible] ment se pratique cette [illegible] ticulière d'analyse de [illegible]

[illegible] gèrement acidulée par [illegible] ique est versée jusqu'à [illegible] viron de l'entonnoir, [illegible] est fermé à sa partie [illegible] ar un bouchon mas- [illegible] avers duquel passent [illegible] tubes de verre bien [illegible] platine.

[illegible] met un tube de verre

[illegible] de platine;
[illegible] que l'on
[illegible] des tubes se
[illegible] gale; ainsi,
[illegible] exemple, de
[illegible] 10 à 12 cen-
[illegible] rté au pôle

[illegible] dinairement,
[illegible] agir sur un
[illegible] gaz hydro-
[illegible] aux connus
[illegible] u'en 1805, de
[illegible] ère fois, que
[illegible] d'hydrogène

[illegible] ont fait leurs

Fig. 3.

[illegible] ore, et l'étin-
[illegible] ière les deux

temps que le mercure
vide qui s'est produit.
des gaz est exactement
de 2 d'hydrogène pour
résidu gazeux est nul;
raire, l'analyse consta-
tait en excès. Ainsi 100
rogène et 100 volumes
ront 50 volumes d'oxy-
més, tandis que la dif-
mé de l'eau.

à eau (fig. 4) donne
moins rigoureusement
diomètre à mercure,
u de la cuve sur la-
e abandonne, au mo-
produit dans l'intérieur
, une certaine quantité
augmenter le résidu
périence; c'est par ce
n'en parlerons pas plus

ion très-importante pour
e genre d'opération ré-
reté des gaz hydrogène
e l'on veut combiner :
ne obtenu au moyen du
sulfurique doit être lavé
on d'acétate basique de
rgène doit provenir de la
du chlorate de potasse ;
doivent être privés d'air
, auquel cas il se forme-
é oxygéné de l'azote.

zelius et Dulong entre-
mun, dans le laboratoire
Arcueil, de déterminer
de l'eau au moyen de la
oxyde de cuivre chauffé

à une température élevée, par le gaz hydrogène, et ils obtinrent le résultat suivant calculé d'après 3 analyses.

| | |
|---|---|
| Oxygène | 88,9 |
| Hydrogène | 11,1 |
| | 100,0 |

ou

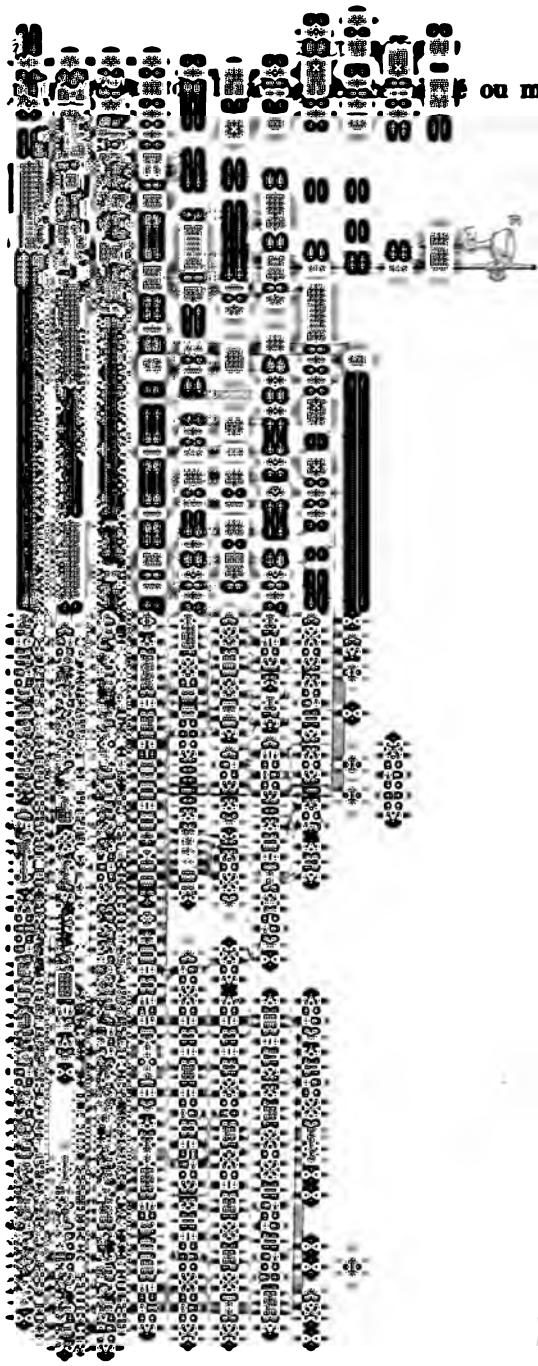
| | |
|---|---|
| Oxygène | 100 |
| Hydrogène | 12,48 |
| | 112,48 |

M. Dumas, ne considérant pas comme à l'abri de quelques causes d'erreurs les résultats obtenus par Berzelius et Dulong, résolut, en 1843, de chercher la composition de l'eau par le même procédé que ses devanciers, et le travail qu'il fit connaître à cette occasion, est considéré, à juste titre, comme l'un des plus remarquables de cet illustre savant.

Berzelius et Dulong, ne s'étant préoccupés que de l'hydrogène sulfuré qui souille presque toujours l'hydrogène fourni par le zinc et l'acide sulfurique, n'avaient lavé leur gaz qu'en le purifiant au moyen de la potasse caustique; mais M. Dumas a constaté que l'hydrogène pouvait contenir encore des oxydes d'azote, de l'acide sulfureux et de l'hydrogène arsenié, toutes substances susceptibles de modifier les résultats attendus.

L'appareil dont s'est servi M. Dumas et que nous représentons ici (fig. 5), se compose de deux parties principales : dans la première, l'hydrogène se dégage, comme à l'ordinaire, dans un flacon F à deux tubulures, au moyen du zinc et de l'acide sulfurique étendu d'eau ; le gaz se purifie en traversant les tubes en U, contenant successivement : *a* des fragments de verre humectés d'une solution d'azotate de plomb; *b* des fragments de verre humectés de sulfate d'argent; *c* de la pierre ponce humectée d'une solution de potasse pure; *d*, *e* des fragments de potasse rougie; *f*, *g* de la pierre ponce en fragments grossiers, saupoudrés d'acide phosphorique anhydre (entourés d'un mélange réfrigérant) ; *h* tube témoin contenant de la pierre ponce et de l'acide phosphorique anhydre.

Voilà pour purifier le gaz hydrogène des acides sulfhydrique



[illegible] ou même phosphoré, enfin des oxydes de l'azote et de la vapeur d'eau.

Dans la deuxième partie de l'appareil se trouve le ballon B en verre dur, contenant l'oxyde de cuivre à réduire et que l'on chauffe au moyen de lampe à alcool L. Ce ballon est terminé par un long col effilé et il est garni d'un robinet *r'*, qui permet de régler l'arrivée du gaz hydrogène. A l'autre extrémité du ballon B, existe une pointe effilée et recourbée qui pénètre dans le deuxième ballon B', où vient se condenser la plus grande partie de l'eau formée. Le col de ce deuxième ballon, est rempli de chlorure

de calcium I, destiné à retenir la vapeur d'eau entraînée par l'hydrogène en excès.

Une nouvelle série de tubes en *U*, *i*, *k*, *l*, *o* contenant de la potasse rougie, de l'acide phosphorique anhydre, et finalement de l'acide sulfurique, terminent l'appareil ; comme on en a déterminé le poids à l'avance, on connaît la quantité d'eau qui s'y est arrêtée. Le ballon contenant l'eau condensée et les tubes desséchants, sont enfin portés sur le plateau de la balance, et leur augmentation de poids indique très-exactement la quantité d'eau qui s'est produite.

M. Dumas reconnut alors que l'eau était composée, en équivalents de :

| | |
|---|---|
| Oxygène. . . . . | 100 |
| Hydrogène. . . . . | 12,50 |
| | 112,50 |

et en centièmes de :

| | | |
|---|---|---|
| Oxygène . . . . . | 88,888 = | 8 |
| Hydrogène . . . . . | 11,112 = | 1 |
| | 100,000 | 9 |

Nombres, comme on le voit, très-peu différents de ceux obtenus plus de vingt années auparavant par Berzelius et Dulong.

L'eau dont la formule chimique en équivalents se représente ainsi : H O, contient deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène, formant deux volumes de vapeur.

Mais beaucoup de chimistes, considérant que, d'après la loi d'Ampère, les volumes des gaz hydrogène et oxygène contiennent dans des conditions identiques de température et de pression le même nombre d'atomes, et d'autre part, que les poids de volumes égaux de ces gaz ne sont autre chose que leurs densités, représentent l'eau par la formule : $H^2$ O.

Ces auteurs pensent mieux exprimer de cette manière la relation qui existe entre les poids atomiques et les densités.

L'eau peut encore se combiner avec un nouvel équivalent d'oxygène et, dans cet état, elle constitue un composé particulier auquel Thenard, l'auteur de sa découverte, a donné les noms d'*eau oxygénée* ou de *bioxyde d'hydrogène*.

L'eau oxygénée, après les beaux travaux de M. Schoenbein et de M. Houzeau, est un corps qui appartient aujourd'hui beaucoup plus à l'histoire de l'ozone qu'à celle de l'eau proprement dite, aussi n'en parlerons-nous pas dans cet ouvrage.

# CHAPITRE III

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'EAU PURE

### § Ier. — Caractères organoleptiques.

L'eau absolument pure représente à la température ordinaire de notre atmosphère un liquide très-mobile, inodore, insipide, capable de transmettre les sons et de mouiller la plupart des corps.

Sa couleur varie du bleu au vert, quelle que soit l'épaisseur de sa couche. Voici du reste, comment M. Tyndall est arrivé à démontrer cette propriété. Un tube long de cinq mètres, et ayant un décimètre de diamètre, est placé horizontalement sur un support et à moitié rempli d'eau. Chaque extrémité est terminée par une plaque diaphane de verre, et un rayon de lumière électrique est dirigé dans le sens de sa longueur, de sorte qu'une image de l'intérieur du tube se projette sur un écran. On voit un cercle divisé en deux parties par un diamètre horizontal. La moitié supérieure, qui correspond à l'air, est parfaitement blanche; quant à la moitié inférieure qui correspond à l'eau, elle est colorée en teintes qui varient du bleu pur au vert franc. On retrouve donc sous une moindre épaisseur les couleurs que donnent les mers et les lacs profonds [1].

### § II. — Compressibilité de l'eau.

L'eau est compressible, mais cette propriété est si peu apparente que, pendant très-longtemps, elle a été mise en doute; néanmoins les expériences si précises de Canton, de Perkins, d'Œrsted et de M Regnault ont démontré, depuis, la compres-

1. *Presse scientifique des Deux-Mondes*, 1861, t. II, p. 291.

sibilité incontestable de l'eau et, par suite, celle de tous les liquides.

Soumise à une forte pression, l'eau diminue, par chaque atmosphère, du volume suivant :

0,000044 (Canton).
0,000108 (Perkins).
0,000047 (M. Regnault).

En 1823, Despretz a annoncé en outre, que la compressibilité de l'eau était décroissante, ou, en d'autres termes, qu'elle était d'autant moins compressible qu'elle était plus comprimée; de sorte que, dans les profondeurs de l'Océan, l'eau est moins compressible qu'à la surface.

### § III. — Action de l'électricité sur l'eau.

L'eau absolument pure est l'un des liquides les plus mauvais conducteurs de l'électricité, aussi beaucoup d'auteurs se basant sur ce fait qu'on peut produire des étincelles dans l'intérieur de sa masse par le rapprochement convenable de deux fils conducteurs chargés de fluides contraires, refusaient-ils de la placer parmi les corps électrolytes.

Mais si, au contraire, l'eau contient des substances étrangères, comme des acides, des alcalis et des sels, elle devient alors un bon conducteur de l'électricité, et si l'intensité du courant est très-considérable, il y a une dissociation complète des éléments du liquide.

Ce phénomène qui avait paru en quelque sorte inexplicable a fourni récemment à M. Bourgoin [1] le sujet d'observations excessivement remarquables.

M. Bourgoin considère d'abord que la décomposition de l'eau par la pile n'est pas aussi simple qu'on le croit généralement. Ce chimiste a reconnu, par exemple, que l'eau n'est pas susceptible de s'électrolyser directement, et que, dans les phénomènes électrolytiques, elle ne joue d'autre rôle que celui de dissolvant et de corps hydratant.

Voyons ce qui se passe lorsque l'eau a été rendue conductrice par l'acide sulfurique : suivant M. Bourgoin, le liquide se

1. Bourgoin. Recherches électrolytiques. *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. VIII, 1868, p. 81.

concentrerait au pôle positif de manière que l'acide sulfurique qui, dans le principe, était un hydrate défini ayant pour formule

$$SO^3, HO + aq.$$

se convertirait en un autre groupement plus hydraté représenté par :

$$SO^3, 3\,HO + aq.$$

et ce serait seulement l'eau de ce dernier hydrate qui subirait l'action du courant électrique.

Si l'eau est rendue conductrice par un alcali, tel que la potasse caustique, le phénomène est plus complexe : ainsi, l'oxygène de l'hydrate

$$KO + HO$$

se dégage au pôle positif, tandis que le résidu (K H), comprenant les autres éléments de l'hydrate, se porte au pôle négatif. L'hydrogène du résidu se dégage à ce pôle, et le potassium réagit sur l'eau à la manière ordinaire

$$K + 2(HO) = KO + HO + H$$

ainsi s'explique l'accumulation de l'alcali au pôle négatif, et comment l'hydrogène tire son origine de deux sources différentes : de celui qui est contenu dans la potasse et de celui qui provient de l'action du potassium sur l'eau.

La théorie de M. Bourgoin est, comme on voit, basée principalement sur ce fait que l'eau pure, soumise à l'action de la pile, ne se décompose pas, ou ne se décompose que très-difficilement, et seulement à l'aide d'un courant très-intense ; mais que, si elle contient un acide ou un alcali, l'action est prompte et facile. En ce cas, ce n'est plus l'eau libre qui se décompose, mais celle qui était entrée en combinaison avec l'acide ou l'alcali, en un mot l'eau d'hydratation de ces substances.

### § IV. — Densité de l'eau pure.

L'eau, au point de vue de sa densité, ou pesanteur spécifique, présente la remarquable particularité d'avoir son maximum de contraction à la température de $4^\circ + 0$ au lieu de zéro ; elle

échappe donc par ce fait à la loi qui régit la dilatation de tous les liquides par la chaleur.

Cette anomalie, déjà connue des chimistes et des physiciens du siècle dernier, ne fut bien établie expérimentalement qu'en 1804 par Hope, par Haellstrom d'Abo, et surtout par les belles recherches que Despretz fit connaître en 1837.

Il résulte, en effet, des expériences de Despretz, que le maximum de contraction de l'eau oscille entre 3°, 75 et 4°, 5 + 0 suivant le milieu dans lequel on opère, et surtout suivant la précision des instruments, mais le nombre de 4° a été adopté comme représentant la moyenne de toutes les recherches exécutées dans ce sens.

Nous verrons, en parlant de la formation de la glace, le rôle que joue dans la nature le maximum de densité de l'eau à l'état liquide.

On sait que le maximum de la densité de l'eau est exprimé par 1, par 100, ou par 1,000, et qu'il sert, par ce moyen, de terme de comparaison pour la densité de tous les corps solides ou liquides.

### § V. — Action de la chaleur et dilatation de l'eau.

L'eau, même au moment de sa congélation, émet de la vapeur qui augmente à mesure que la température s'élève.

A la température de + 8° son volume est à peu près le même qu'à celle de 0° suivant Despretz, et M. Hermann Kopp aurait même trouvé cette égalité jusqu'à + 9° c.

Le phénomène de la dilatation de l'eau a fourni le sujet d'un très-grand nombre d'expériences parmi lesquelles nous citerons celles de Hallstrom d'Abo (1823); de Muncke (1830); de Despretz (1839); de H. Kopp (1847); de Plucker (1852); d'Isidore Pierre (1855); de Hagen (1865); de Matthiessen (1866); de Rossetti (1868).

Nous résumons dans le tableau suivant les résultats obtenus par plusieurs de ces savants :

Ce tableau montre que depuis + 4° l'eau se dilate peu à peu jusqu'à + 100 degrés; à cette température elle acquiert le plus grand volume qu'elle soit susceptible d'avoir, puis elle entre en ébullition et enfin elle se convertit en vapeur.

Un litre d'eau produit à la température de 100° c. 1696 litres

| T | Formule. | Despretz. | H. Kopp. | I. Pierre. | Hagen. | Matthiessen. | Rossetti. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| −4 | 1,00056 | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | 1,00052 | 1,00055 |
| 0 | 1,00017 | 1,00013 | 1,00012 | 1,00012 | 1,00012 | 1,00015 | 1,00013 | 1,00013 |
| +4 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| 10 | 0034 | 0027 | 0025 | 0027 | 0027 | 0027 | 0025 | 0026 |
| 15 | 0097 | 0082 | 0097 | 0088 | 0085 | 0089 | 0083 | 0084 |
| 20 | 0188 | 0179 | 0169 | 0172 | 0172 | 0181 | 0174 | 0174 |
| 30 | 0439 | 0433 | 0419 | 0420 | 0425 | 0435 | 0425 | 0425 |
| 40 | 0777 | 0773 | 0765 | 0764 | 0771 | 0773 | 0774 | 0770 |
| 50 | 1193 | 1205 | 1189 | 1194 | 1199 | 1197 | 1191 | 1195 |
| 60 | 1684 | 1678 | 1672 | 1724 | 1700 | 1696 | 1686 | 1691 |
| 70 | 2245 | 2255 | 2237 | 2306 | 2268 | 2265 | 2253 | 2256 |
| 80 | 2873 | 2885 | 2871 | 2949 | 2893 | 2895 | 2884 | 1887 |
| 90 | 3567 | 3566 | 3552 | 3642 | 3572 | 3581 | 3566 | 3567 |
| 100 | 4324 | 4315 | 4311 | 4378 | 4297 | 4315 | 4312 | 4312 |

de vapeur, mais à la condition que cette vaporisation a lieu sous la pression normale de $0^m$ 760; dans ce cas où la pression est moindre la température d'ébullition de l'eau décroît de 0° 332 environ, c'est-à-dire de $\frac{1}{3}$ de degré centigrade par 100 mètres d'altitude.

Ce tableau ci-après donne l'altitude, la hauteur barométrique, et le point d'ébullition de l'eau dans un certain nombre de villes ou de lieux habités.

| | ALTITUDE. | HAUTEUR BAROMETRIQUE. | POINT D'ÉBULLITION de l'eau en degrés centésimaux. |
|---|---|---|---|
| Potosi (Bolivie) | 4,061m | 0,454mm | 86°, 2 |
| Quito (capitale de l'Équateur) | 2,908 | 0,526 | 90°, 0 |
| La Plata (Bolivie) | 2,844 | 0,530 | 90°, 2 |
| Mexico | 2,277 | 0,569 | 92°, 1 |
| Saint-Gothard (Hospice) | 2,075 | 0,584 | 92°, 8 |
| Briançon | 1,321 | 0,643 | 95°, 4 |
| Barèges | 1,241 | 0,649 | 95°, 7 |
| Madrid | 0,608 | 0,704 | 97°, 9 |
| Clermont-Ferrand | 0,407 | 0,722 | 98°, 6 |
| Genève | 0,375 | 0,725 | 98°, 7 |
| Niveau de l'Océan | 0 | 0,760 | 100 |

## § VI. — Tension de la vapeur d'eau.

La pression que la vapeur d'eau subit de la part de la température et de l'atmosphère, et à laquelle on a donné le nom de *tension*, a lieu d'après M. V. Regnault dans les limites suivantes :

**Tension de la vapeur d'eau aux températures comprises entre — 30° et + 100° C.**

| TEMPÉRATURES. DEGRÉS. | PRESSION EN MILLIMÈTRES DE MERCURE. | TEMPÉRATURES. DEGRÉS. | PRESSION. EN MILLIMÈTRES DE MERCURE. |
|---|---|---|---|
| — 30 | 0,365 | 20 | 17,391 |
| — 25 | 0,553 | 21 | 18,495 |
| — 20 | 0,841 | 22 | 19,659 |
| — 15 | 1,284 | 23 | 20,888 |
| — 10 | 1,963 | 24 | 22,184 |
| — 5 | 3,004 | 25 | 23,550 |
| 0 | 4,600 | 26 | 24,988 |
| + 1 | 4,940 | 27 | 26,505 |
| 2 | 5,302 | 28 | 28,101 |
| 3 | 5,687 | 29 | 29,782 |
| 4 | 6,097 | 30 | 31,548 |
| 5 | 6.534 | 35 | 41,827 |
| 6 | 6,998 | 40 | 54,906 |
| 7 | 7,492 | 45 | 71,391 |
| 8 | 8,017 | 50 | 91,982 |
| 9 | 8,574 | 55 | 117,478 |
| 10 | 9,165 | 60 | 148,791 |
| 11 | 9,792 | 65 | 186,945 |
| 12 | 10,457 | 70 | 233,093 |
| 13 | 11,162 | 75 | 288,517 |
| 14 | 11,908 | 80 | 351,643 |
| 15 | 12,699 | 85 | 433,041 |
| 16 | 13,536 | 90 | 525,450 |
| 17 | 14,421 | 95 | 633,778 |
| 18 | 15,357 | 100 | 760,000 |
| 19 | 16,346 | | |

On pourrait supposer *a priori* que la tension de la vapeur d'eau à 25°, 50° ou 75° est le quart, la moitié ou les deux tiers de celle qui se produit à 100°, mais il n'en est rien, et M. Regnault, l'auteur de ces expériences, en a conclu que cette tension n'était pas absolument proportionnelle à la température, ainsi que le montre le tableau suivant.

**Tension de la vapeur d'eau entre 100 et 230°,9 C.**

| TEMPÉRATURE. | ATMOSPHÈRES. | TEMPÉRATURE. | ATMOSPHÈRES. |
|---|---|---|---|
| 100,0 | 1 | 198,8 | 15 |
| 120,6 | 2 | 201,9 | 16 |
| 133,9 | 3 | 204,9 | 17 |
| 144,0 | 4 | 207,7 | 18 |
| 152,2 | 5 | 210,4 | 19 |
| 159,2 | 6 | 213,0 | 20 |
| 165,3 | 7 | 215,5 | 21 |
| 170,8 | 8 | 217,9 | 22 |
| 175,8 | 9 | 220,3 | 23 |
| 180,3 | 10 | 222,5 | 24 |
| 184,5 | 11 | 224,7 | 25 |
| 188,4 | 12 | 226,8 | 26 |
| 192,1 | 13 | 228,9 | 27 |
| 195,5 | 14 | 230,9 | 28 |

### § VII. — Chaleur latente de vaporisation de l'eau.

L'eau liquide soumise à l'action de la chaleur absorbe, en se transformant en vapeur, une certaine quantité de calorique qu'on désigne sous le nom de *chaleur latente de vaporisation.*

Ainsi, 1 litre d'eau convertie en vapeur à 100° c. qu'on reçoit dans 5 litres 5 d'eau à zéro, fournit 6 litres 5 d'eau à 100° c. C'est cette propriété qu'on met à profit dans beaucoup d'usines, de fabriques et d'établissements thermaux, pour chauffer l'eau dans des vases qui ne pourraient pas subir l'action directe du feu; c'est ainsi qu'on pratique l'échauffement des eaux minérales par *serpentinage*, opération qui permet de graduer à volonté l'action de la chaleur, et de modifier le moins possible le groupement primitif des sels minéraux.

### § VIII. — Ébullition de l'eau.

L'eau est le liquide qui possède la plus grande capacité calorifique, aussi, quelque soit le temps qu'on la chauffe, sa température ne s'élève pas au delà de 100° parce qu'elle absorbe, ainsi que nous venons de le dire, le calorique à mesure qu'il se produit, et la vapeur qui s'en dégage est accusée par l'ébullition du liquide.

Jusqu'à ces derniers temps, on a considéré l'ébullition de

l'eau comme le point où la tension maximum de la vapeur aqueuse devient égale à la pression qu'elle supporte.

Ainsi, à l'air ordinaire, l'eau reste liquide parce que toutes ses molécules sont pressées par le poids même de l'atmosphère.

Si, au contraire, l'eau est placée dans le vide parfait, elle entre spontanément en ébullition, parce que l'absence de l'air ne s'oppose plus à la production de la vapeur aqueuse.

M. Dufour, de Lausanne, a cherché à vérifier la loi fondamentale que nous venons de faire connaître, mais il est résulté de ses expériences qu'elle n'est pas rigoureusement exacte.

Ainsi, ce physicien a découvert que la présence de l'air, le contact des vases solides dans lesquels on opère, apportent, dans l'ébullition de l'eau, des retards très-sensibles, et qui ne concordent pas absolument avec la pression déterminée, ce qui le conduit à poser en principe que *l'ébullition d'un liquide, à une pression déterminée, peut se produire à des températures différentes, suivant les conditions physiques dans lesquelles il est placé : ces températures sont égales ou supérieures à celle où la force élastique de la vapeur du liquide fait équilibre à la pression extérieure.*

M. Dufour a observé des retards considérables dans l'ébullition par diminution de pression, toutes les fois que l'eau avait été une première fois portée à 100 ou à 110 degrés, puis refroidie. Ainsi l'ébullition est survenue à 71° pour 175$^{mm}$ de pression, et à 53° pour 37$^{mm}$, tandis qu'elle aurait dû normalement arriver à 64° et à 33° respectivement, pour les mêmes pressions. L'ébullition survenait dans ce cas, brusquement, tumultueuse et violente.

Si on introduit de l'alcool ou de l'éther dans de l'eau distillée contenant de l'air atmosphérique, et qu'on agite le mélange, on voit les gaz azote et oxygène s'en dégager, et le point d'ébullition de l'eau peut s'élever aisément jusqu'à 109 degrés lorsqu'on la fait chauffer.

Le passage de l'eau liquide à l'état de vapeur produit toujours un abaissement de température qui varie suivant le degré de cette évaporation; c'est sur cette propriété qu'est fondé le refroidissement de l'eau dans les vases poreux très-connus en Espagne sous le nom d'*Alcarrazas*.

En effet, si on expose ces vases dans un courant d'air et à

l'ombre, l'eau qui suinte à travers leurs parois s'évapore au contact de l'air, en partie aux dépens de la chaleur de l'eau intérieure qui, de cette façon, se refroidit.

Pendant l'été, la fraîcheur occasionnée par l'eau qui a arrosé le sol, provient autant de l'abaissement de température déterminée pendant l'évaporation spontanée d'une partie de l'eau, que du froid de l'eau elle-même.

L'action que la chaleur exerce sur l'eau considérée à un point de vue général constitue en quelque sorte toute l'hydrologie, et comment en serait-il autrement lorsqu'on sait que depuis le feu central jusqu'aux météores aqueux, l'eau se trouve constamment sous l'influence du calorique? aussi, aurons-nous très-souvent l'occasion de revenir sur ce sujet en parlant soit des eaux douces, soit des eaux minérales.

### § IX. — Dissociation de l'eau.

Nous avons dit précédemment que lorsque l'hydrogène se trouvait au contact de l'oxyde de cuivre chauffé à une température élevée, il y avait combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène et production d'eau. Il semblerait alors que la chaleur seule ne peut pas séparer ces deux gaz; les belles expériences de M. Grove et de M. H. Sainte-Claire Deville prouvent qu'il n'en est pas toujours ainsi. Ces savants ont montré, en effet, que sous l'influence de simples agents physiques, l'eau pouvait se décomposer en hydrogène et en oxygène, à la température de 1,000 à 1,200 degrés.

Ainsi, en 1846, le physicien anglais Grove a indiqué, le premier, que si on faisait passer de la vapeur d'eau dans un tube capillaire de platine porté à l'incandescence à l'aide du foyer lumineux d'une forte pile électrique, on obtenait un mélange d'hydrogène et d'oxygène que l'eudiomètre recombinait de nouveau; MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray, qui ont confirmé les expériences de M. Grove, ont trouvé que cette décomposition de l'eau s'opérait entre 1,100 à 1,200 degrés.

L'argent incandescent décompose l'eau de la même manière que le platine, et M. H. Sainte-Claire Deville explique cette réaction en supposant que la chaleur augmente la distance qui existe entre les molécules constituantes des corps. Pour ce chimiste,

si cette distance dépasse la sphère d'activité de l'affinité, il y a *décomposition;* si elle ne la dépasse pas, il y a à peine *dissociation* des molécules. Ici l'affinité des gaz est affaiblie, mais nullement perdue, aussi la moindre cause chimique, physique ou même mécanique peut-elle déterminer la décomposition. C'est le cas de l'argent qui, en agissant *physiquement*, tend à s'approprier l'oxygène pour se combiner avec lui, si la température n'est pas si élevée, et c'est le cas du platine qui, ne pouvant s'unir avec l'un des éléments de l'eau, n'agit là que *mécaniquement.*

M. H. Sainte-Claire Deville [1] a poursuivi, depuis M. Grove, l'étude de la décomposition spontanée de l'eau, et voici comment il décrit cette réaction à laquelle il donne le nom de *dissociation.*

On prend un tube de terre poreuse d'un diamètre assez grand pour permettre l'introduction d'un tube plus court de porcelaine vernissée et imperméable. Ce dernier tube est fermé à ses deux extrémités par un bouchon percé qui laisse passer le tube de terre poreuse, et on enferme entre ces deux tubes un espace annulaire et cylindrique qui sert à l'introduction du gaz carbonique.

Cet appareil est placé dans un fourneau alimenté par des charbons très-denses, et dans lequel on puisse produire facilement une température de 1,100 à 1,300°. On fait arriver, d'une part, de la vapeur d'eau dans le tube intérieur en terre poreuse, et d'autre part, du gaz carbonique dans le tube extérieur ou annulaire. Pendant l'opération, on reçoit les gaz qui sortent de l'appareil dans des éprouvettes contenant une solution de potasse caustique, afin d'absorber l'acide carbonique, et on obtient à la fois un mélange d'oxygène et d'hydrogène.

M. H. Sainte-Claire Deville explique cette réaction de la manière suivante :

Une partie de la vapeur d'eau est décomposée spontanément ou dissociée dans le tube de terre poreuse : l'hydrogène appelé par l'acide carbonique de l'espace annulaire a traversé la paroi perméable et s'est séparé, par l'action d'un simple filtre, de l'oxygène resté dans le tube intérieur. Une quantité considéra-

1. *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XLV, p. 821, et t. LII, p. 521.

ble d'acide carbonique y a été appelée et s'est mêlée à l'oxygène.

Mais, il faut ajouter que ce phénomène de dissociation n'est pas d'une exactitude aussi rigoureuse que si la vapeur d'eau était décomposée en ses éléments par la pile, et M. H. Sainte-Claire Deville en indique ainsi la cause.

D'abord, toutes les fois que de l'hydrogène se trouve au contact de l'acide carbonique, il y a formation d'eau et d'oxyde de carbone. Aussi, dans les gaz recueillis et provenant des parties de l'appareil les plus fortement chauffées, trouve-t-on une grande proportion de l'hydrogène remplacé par l'oxyde de carbone.

Ensuite, malgré les précautions qu'on prend pour fermer hermétiquement un appareil aussi délicat à construire, quand 60 à 70 centimètres cubes d'hydrogène doivent le traverser une ou deux heures, il est impossible de ne pas perdre une certaine quantité de ce gaz subtil qui s'échappe au travers des bouchons et des luts les plus soignés. Par suite, l'oxygène est toujours en excès; cette circonstance, ajoute M. H. Sainte-Claire Deville, est même une preuve incontestable qu'il vient réellement de la décomposition de l'eau, et c'est avec sa proportion dans le mélange qu'on peut calculer le plus exactement la quantité de vapeur d'eau dissociée pendant l'opération.

Enfin, quoi qu'on fasse, il est impossible d'éviter que l'eau employée et l'acide carbonique produit en grandes masses n'amènent pas un peu d'air, et de cette façon, un peu d'azote dans le mélange des gaz hydrogène et oxygène.

### § X. — Spectre de la vapeur d'eau.

En 1833, sir David Brewster avait remarqué à l'aide de l'appareil de Fraunhofer, que lorsque le soleil était près de l'horizon, le spectre s'enrichissait de bandes sombres nouvelles, et ce fait rapproché de l'action du gaz nitreux et autres qui font naître des bandes obscures dans le spectre d'un faisceau lumineux qui les a traversés, avait fait attribuer ces bandes au pouvoir absorbant de l'atmosphère terrestre. Mais, cette belle conception ne put pas être démontrée d'une manière complète, parce que ces bandes obscures s'évanouissaient généralement quand le soleil s'élevait, et il n'en restait plus de traces appréciables au passage de l'astre au méridien.

En 1859, M. Kirchhoff [1] mettant à profit les belles recherches entreprises avec M. Bunsen sur l'analyse spectrale démontra, à son tour, qu'un très-grand nombre de bandes fixes du spectre solaire étaient dues à l'absorption que des vapeurs métalliques répandues dans l'atmosphère du soleil exercent sur les rayons émanés de l'intérieur de cet astre. De là, cette conclusion, que les raies du spectre avaient une double origine, et qu'elles dépendaient aussi bien du soleil que de la terre.

M. Janssen [2] reprenant, en 1866, la question où Brewster et Kirchhoff l'avaient laissée, constata d'abord que les bandes sombres signalées par le célèbre physicien anglais étaient formées d'une multitude de raies fines comparables aux raies solaires proprement dites, et de plus, il découvrit qu'elles étaient constantes dans le spectre, quoique incessamment variables dans leur intensité, suivant la hauteur du soleil.

Les expériences de M. Janssen exécutées tantôt au sommet du Faulhorn, tantôt sur le lac de Genève lui ont prouvé que le spectre de la vapeur d'eau avait pour caractère essentiel cinq groupes de bandes obscures, dont deux bien marquées, réparties entre D et A de Fraunhoffer. Sans se prononcer d'une manière définitive, ce physicien croit pouvoir annoncer que le groupe A, une grande partie du groupe B, le groupe C et deux groupes entre C et D sont dus à l'action de la vapeur d'eau terrestre; les expériences de M. Janssen ont eu pour résultat important de constater que la vapeur d'eau faisait presque toujours partie de l'air atmosphérique. D'autre part, le P. Secchi a également observé, à l'aide du spectroscope, la présence de la vapeur d'eau dans le voisinage des taches solaires.

### § XI. — Action de la lumière sur l'eau.

Tout le monde sait qu'un rayon lumineux qui tombe sur une masse d'eau y forme une image ou un véritable miroir qui réfléchit tous les objets compris dans le faisceau de la lumière. L'eau jouit donc, par cela même, de la propriété de réfracter la lumière.

1. Kirchhoff. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXVIII, 1863, p. 5.

2. Janssen. *Spectres de la vapeur d'eau. Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, t. VIII, 1866, p. 818.

Les belles expériences de Fresnel et d'Arago ont montré que le pouvoir réfringent de l'eau augmentait graduellement jusqu'à son point de congélation, comme si elle se condensait continuellement jusqu'au moment où elle passe à l'état solide.

A son maximum de densité, c'est-à-dire à + 4° C l'eau ne réfracte pas plus la lumière que lorsqu'elle est à une température plus élevée, mais M. Jamin a remarqué que, sous l'influence de la compression, la réfrangibilité augmentait; cet indice de réfraction est représenté, d'après Wollaston, par 1,336. Il surpasse de 7 dixièmes environ celui de l'air, ce qui avait fait supposer à Newton que l'eau contenait un principe très-combustible : la découverte de l'hydrogène dans l'eau est venue depuis confirmer l'opinion de l'illustre physicien anglais.

D'après Biot l'indice de réfraction de la vapeur d'eau est à peu près le même que celui de l'air, c'est-à-dire de l'unité.

### § XII. — Distillation de l'eau.

L'eau absolument pure, soumise à l'action de la chaleur, se volatilise complétement, et si, à l'état gazeux ou de vapeur, ses propriétés physiques sont complétement changées, elle ne tarde pas à les retrouver lorsque, par suite de l'abandon de son calorique, elle repasse à l'état liquide.

Mais si l'eau contient des matières étrangères en solution, ainsi que cela arrive le plus ordinairement, elle les abandonne en totalité pendant sa volatilisation; c'est cette opération que l'on désigne sous le nom de distillation et dont on fait remonter la découverte à Aristote (300 ans avant Jésus-Christ).

Les appareils qui servent à distiller l'eau sont en verre, mais le plus souvent en cuivre et en étain; dans ce dernier cas ils portent le nom d'alambic.

L'appareil distillatoire en verre le plus simple se compose, comme on sait, d'une cornue que l'on place sur un fourneau ordinaire, et d'un ballon qui plonge dans une terrine pleine d'eau froide.

L'eau que l'on veut distiller est introduite dans la cornue qu'elle remplit aux trois quarts environ, et on la chauffe jusqu'à ce qu'elle soit en ébullition. La vapeur qui se produit vient bientôt se condenser dans le ballon que l'on maintient toujours à

une température aussi basse que possible, au moyen d'eau froide et même de glace ou de neige.

Dans cet état, il est rare que l'eau distillée ne renferme pas des traces de silice ou de silicates provenant du verre qui a servi à recueillir le produit de l'opération.

L'eau distillée se prépare, le plus ordinairement, au moyen de l'alambic, appareil connu de tout le monde, et qui se compose de trois parties distinctes : 1° d'une chaudière en cuivre, appelée cucurbite, dans laquelle on verse l'eau qu'il s'agit de distiller, et que l'on place sur un fourneau *ad hoc*; 2° d'un chapiteau en étain destiné à recevoir la vapeur aqueuse à mesure qu'elle se produit; 3° d'un serpentin relié au chapiteau, et qui est fixé dans un réfrigérant en cuivre toujours rempli d'eau froide.

L'alambic étant disposé sur son fourneau, on verse de l'eau ordinaire dans la cucurbite par l'ouverture, jusqu'à la base du tuyau de cette ouverture que l'on ferme ensuite, et on fait bouillir le liquide.

La vapeur s'élève contre les parois du chapiteau où déjà elle commence à perdre une partie de son calorique, de là elle gagne le serpentin où elle se condense, et alors l'eau s'écoule par l'ouverture pratiquée à la base du réfrigérant ; un vase sert à recueillir l'eau à mesure qu'elle distille.

Un courant d'eau froide amenée par un robinet spécial se rend dans le réfrigérant à l'aide d'un tube, tandis que de l'autre côté existe un deuxième tube par lequel s'écoule l'eau échauffée par la vapeur aqueuse.

La distillation de l'eau n'est pas une opération aussi simple qu'on pourrait le supposer *à priori*, aussi le produit qu'on en retire n'est-il pas toujours d'une pureté absolue.

Il est d'abord indispensable de se servir d'eau ordinaire chargée le moins possible de matières minérales et de substances organiques ; d'autre part, les premières portions d'eau distillée doivent être rejetées parce que ce sont elles qui contiennent le plus d'acide carbonique provenant de l'acide carbonique libre et des bicarbonates ; ensuite la distillation doit être arrêtée lorsque les 3/4 de l'eau ont passé dans le récipient.

# CHAPITRE IV

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'EAU PURE

Considérée au point de vue du rôle qu'elle joue dans le mécanisme des actions chimiques, l'eau se comporte d'une manière tellement différente que si nous voulions énumérer seulement la formation des substances qu'elle sollicite par sa présence, nous arriverions à faire ici toute l'histoire de la chimie.

Dans le cas le plus simple, son action se borne à modifier les propriétés physiques des corps avec lesquels on la met en contact. Elle constitue comme un milieu indifférent au sein duquel le phénomène s'accomplit : on la désigne alors sous le nom d'*eau de dissolution*.

Mais à côté se place l'*eau de réaction*, dont le rôle devient tout à fait actif, et alors elle forme comme une partie intégrante de tous les phénomènes des actions chimiques. Dans ce cas, tantôt l'eau sert d'intermédiaire pour unir les corps entre eux, tantôt elle se combine ou se sépare, tantôt enfin elle se décompose en ses éléments qu'elle abandonne en tout ou en partie par le fait même des forces mises en jeu.

### § Ier. — Action des métalloïdes et des métaux.

Nous avons dit précédemment que les métaux, tels que l'argent et le platine, chauffés entre 1,000 et 1,200 degrés dissociaient les éléments de l'eau par une simple action de contact. Mais si la température est moins élevée, et si les corps simples peuvent former avec l'un de ces éléments des composés particuliers, la décomposition de l'eau devient constante.

#### A. — MÉTALLOÏDES.

Le *chlore*, sous l'influence de la lumière ou de la chaleur, est le métalloïde qui décompose l'eau avec le plus de facilité : il se forme, d'une part de l'acide chlorhydrique, et d'une autre part un oxacide du chlore dont la composition n'a pas été déterminée jusqu'à ce jour.

Une solution aqueuse de chlore exposée à la température de zéro produit un composé défini, l'hydrate de chlore qui a pour formule :

$$Cl + 10\ HO.$$

Le *brome* se comporte de la même manière que le chlore avec l'eau, mais plus lentement, et l'hydrate de brome qu'il forme à une basse température est plus stable que celui de chlore, car il ne se détruit qu'à la température de 15 à 20 + 0.

L'*iode*, suivant Gay-Lussac, décompose l'eau à froid, et il se produit tout à la fois de l'acide iodhydrique et de l'acide iodeux.

Le *fluor*, d'après Louyet, décompose également l'eau à froid en donnant naissance à de l'acide fluorhydrique et à un composé oxygéné de composition inconnue.

Le *soufre* ne décompose l'eau à aucune température ; cependant quelques auteurs considèrent que ce métalloïde bouilli avec de l'eau laisse dégager une petite quantité d'acide sulfhydrique, mais M. Gélis attribue cette réaction à la présence dans le soufre d'une matière étrangère, de l'hydrogène peut-être.

L'action que le *sélénium* et le *tellure* exercent sur l'eau n'a pu être étudiée jusqu'à ce jour, du moins que nous sachions.

Le *phosphore* ne décompose pas l'eau à froid, mais à une température peu élevée, et même sous l'influence de la lumière prolongée, il se produit un peu d'hydrogène phosphoré.

L'*arsenic*, d'après Orfila, réduit en poudre fine et bouilli avec de l'eau, donne de l'hydrogène arsénié solide et de l'acide arsénieux.

Le *carbone* décompose l'eau à une température élevée et très-variable en produisant un mélange d'hydrogène carboné, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, suivant les circonstances dans lesquelles on opère.

Le *bore* et le *silicium* chauffés à une température élevée et au contact de la vapeur d'eau produisent des acides borique et silicique, tandis que de l'hydrogène se dégage.

### B. — MÉTAUX.

La propriété que l'eau possède d'être décomposée à des températures diverses par les corps simples métalliques a servi

à Thenard comme mode de classement de tous les métaux proprement dits.

Ces métaux forment six sections qui décomposent l'eau depuis la température ordinaire jusqu'à celle du rouge-blanc. Mais il en existe encore une septième comprenant les métaux qui sont absolument sans action sur l'eau soit liquide, soit en vapeur.

PREMIÈRE SECTION.

*Métaux qui décomposent l'eau à la température ordinaire :*

Potassium. — Sodium. — Lithium. — Baryum. — Cœsium. — Rubidium — Strontium. — Calcium. — Thallium.

DEUXIÈME SECTION.

*Métaux qui décomposent l'eau entre* 100 *et* 200° + 0 : Magnésium. — Manganèse.

TROISIÈME SECTION.

*Métaux qui décomposent l'eau vers le rouge, ou sous l'influence des acides.*

Fer. — Zinc. — Nickel. — Cobalt. — Vanadium. — Chrome. — Cadmium. — Uranium.

QUATRIÈME SECTION.

*Métaux qui décomposent l'eau au rouge-blanc.*

Aluminium. — Glucinium. — Cérium. — Lanthane. — Didymium. — Yttrium. — Erbium. — Terbium. — Zirconium. D'après M. Wöhler, le cérium compris dans cette section décomposerait l'eau à + 100°, mais faiblement.

CINQUIÈME SECTION.

*Métaux qui décomposent l'eau au rouge, mais qui ne la décomposent pas sous l'influence des acides.*

Étain. — Titane. — Antimoine. — Molybdène. — Tungstène. — Tantale. — Niobium. — Osmium.

SIXIÈME SECTION.

*Métaux qui décomposent l'eau au rouge-blanc et ne la décomposent pas en présence des acides facilement oxydables à l'air.*

Cuivre. — Plomb. — Bismuth.

SEPTIÈME SECTION.

*Métaux qui ne décomposent l'eau à aucune température et dont les oxydes sont réductibles par la chaleur.*

Mercure. — Argent. — Rhodium. — Iridium. — Palladium. — Ruthénium. — Platine. — Or.

Mais si les métaux sont alliés entre eux, les phénomènes qui interviennent sont d'un tout autre ordre, et les réactions peuvent s'accomplir à la température ordinaire Quoique l'eau distillée non aérée soit un mauvais conducteur de l'électricité, il se forme, suivant les propriétés électro-chimiques des métaux accouplés, des couples voltaïques qui ont pour effet de décomposer l'eau en ses deux éléments : l'un, l'oxygène, le plus électro-négatif, se porte sur le métal le plus électro-positif, tandis que l'autre, l'hydrogène, étant le plus électro-positif se rend vers le métal le plus électro-négatif. Nous reviendrons sur ces faits en parlant de l'action de l'eau de mer sur les métaux.

### § II. — L'eau considérée comme agent de dissolution, de contact et de milieu.

Les alchimistes des époques les plus éloignées connaissaient la propriété que possède l'eau de dissoudre un très-grand nombre de substances, aussi l'avaient-ils qualifiée de *grand dissolvant de la nature*. Le temps n'a fait que confirmer cette opinion, car tous les chimistes savent qu'il n'existe pas de corps simple ou composé absolument insoluble dans l'eau.

La propriété dissolvante de l'eau joue, comme nous le verrons par la suite, un rôle très-important dans l'histoire chimique, géologique et minéralogique de toutes les eaux météoriques et telluriques.

En thèse générale, tout corps solide qui se dissout dans l'eau, sans produire de réaction chimique spéciale, entraîne un abaissement plus ou moins sensible de température; le chlorure de sodium se dissout avec abaissement de température parce que l'eau n'entre pas en combinaison avec le sel; au contraire, le chlorure de calcium produit une élévation de température, parce que l'eau produit avec ce sel un hydrate particulier [1].

1. Quelques pharmacologistes ont proposé de distinguer la *solution* de la

Person a constaté que la quantité de calorique qui était nécessaire pour dissoudre dans l'eau un poids donné de sel était d'autant plus grande que la solution était plus concentrée, et cela parce que la dissolution comprend deux phases distinctes : dans la première, le sel passe de l'état solide à l'état liquide, dans l'autre, il se produit une dissémination de la solution saline concentrée dans la masse entière du liquide. Person en donne comme preuve l'abaissement de température qui a lieu chaque fois qu'on étend d'eau une solution saline plus ou moins concentrée; c'est cette raison qui lui avait fait supposer l'existence d'un *calorique latent de dilution* pour expliquer ces phénomènes.

Si le corps est gazeux, la dissolution amène toujours une élévation de calorique provenant du rapprochement subit des molécules.

Le pouvoir dissolvant de l'eau est d'autant plus prononcé que les corps sont plus divisés et que la température est plus élevée : tout le monde sait, en effet, que la solubilité croît avec la température ; certains sels de chaux et de soude échappent cependant à cette règle ; ainsi le sulfate de chaux se dissout en même proportion dans l'eau à 10 ou à 100 degrés. La solubilité du sulfate de soude augmente jusqu'à 32° 7, mais à partir de ce point elle diminue jusqu'à 103° 1.

La pression augmente encore le pouvoir dissolvant de l'eau, surtout en ce qui concerne les gaz : la préparation des eaux gazeuses est fondée sur cette propriété, et nous montrerons, par la suite, en parlant de la minéralisation des eaux de sources, le rôle important que joue la pression pour expliquer la formation des eaux minérales, en même temps qu'à cette force vient se joindre la température.

*dissolution*, par la manière dont les corps se comportent lorsqu'ils ont subi le contact d'un liquide quelconque; ainsi, il y a simplement solution, si le corps dissous peut reparaître avec tous ses caractères physiques et chimiques après la soustraction du liquide, comme, par exemple, une solution de sucre, de sulfate de soude, ou d'acide sulfureux. Il y a dissolution, si le corps a subi de la part du liquide directement ou indirectement une action qui a changé ses propriétés physiques et chimiques, telles que les solutions de nitrate de mercure et de bismuth, mais hâtons-nous d'ajouter que ces distinctions ne sont généralement pas admises dans le langage chimique. Aujourd'hui ces mots solution et dissolution sont absolument synonymes.

Il semblerait *à priori* que l'idée de dissolution ne représente que le fait de l'écartement des molécules des corps solides, ou liquides, et du rapprochement des molécules des corps gazeux. Cela est très-vrai pour le cas le plus simple du mécanisme mis en jeu : ainsi, lorsqu'un corps solide se dissout dans l'eau, la masse demeure liquide, de même que, si c'est un gaz, celui-ci disparaît dans l'espace occupé par les molécules d'eau. Mais ce qu'il faut bien constater c'est que l'eau, par le fait de son pouvoir dissolvant, communique à un grand nombre de corps une activité qu'ils ne possédaient pas auparavant, en un mot change complètement leurs affinités respectives. Ainsi, de l'acide sulfureux et de l'oxygène très-secs qui, à l'état de gaz, peuvent se mélanger sans se combiner, produisent aussitôt de l'acide sulfurique lorsque l'eau leur sert d'intermède; une lame de fer bien décapée placée dans un flacon contenant du gaz oxygène très-sec, s'y conserve intacte, mais si l'eau intervient, le métal s'oxyde uniquement parce que le liquide a imprimé aux deux corps simples une affinité particulière.

Mais si l'eau provoque l'union des corps entre eux, elle est aussi capable de les dissocier, et la chimie, lorsqu'on l'interroge à cet égard, répond par des exemples aussi nombreux que variés.

Le borate de soude et le nitrate d'argent mélangés ensemble en solutions concentrées donnent lieu à du borate d'argent et à du nitrate de soude, mais si le borate de soude est dissous dans une très-grande quantité d'eau, le précipité qui se forme est de l'oxyde d'argent. Dans ce cas, l'eau par sa masse, a produit la dissociation de l'acide borique et de l'oxyde de sodium; l'acide borique étant sans action sur le nitrate d'argent c'est la soude seule qui a produit la décomposition de ce dernier sel.

Du carbonate de potasse et du chlorure de calcium anhydres mélangés ensemble ne subissent pas de décomposition, mais si les deux sels sont dissous dans l'eau, il s'opère une double décomposition qui donne lieu à du carbonate de chaux et à du chlorure de potassium; l'écartement des molécules des sels était donc indispensable pour produire cette décomposition, et c'est l'eau qui leur a communiqué cette propriété.

Tout récemment, MM. Berthelot et de Saint-Martin ont montré que les sels acides formés par les acides monobasiques

étaient décomposés en sels neutres et en acide libre lorsqu'ils étaient dissous dans un grand volume d'eau ; tandis que les sels acides formés par les acides polybasiques pouvaient subsister, mais toujours à l'état de décomposition partielle [1].

Lorsque l'eau contient un corps quelconque en dissolution, elle contracte avec lui une affinité plus ou moins marquée, dont les effets se traduisent par une différence dans le degré d'ébullition du mélange ; en effet, plus l'eau est saturée de substances dites *avides d'eau*, plus sa volatilisation est retardée, partant, plus la solution réclame de calorique pour entrer en ébullition, et cependant la vapeur aqueuse qui s'assemble au-dessus de la solution en ébullition, n'a pas une température supérieure à + 100°.

Voici, comme exemple, le point d'ébullition de quelques solutions salines saturées.

| | |
|---|---|
| Sulfate de soude | 100°7 |
| Acétate de plomb | 102 |
| Chlorate de potasse | 104,2 |
| Phosphate de soude | 106,5 |
| Sulfate d'ammoniaque | 107,5 |
| Chlorure de potassium | 108,3 |
| Chlorure de sodium | 109,7 |
| Chlorhydrate d'ammoniaque | 114,2 |
| Azotate de potasse | 115,9 |
| Chlorure de strontium | 117,9 |
| Azotate de soude | 121,0 |
| Acétate de soude | 124,3 |
| Carbonate de potasse | 135 |
| Azotate de chaux | 151 |
| Acétate de potasse | 169 |
| Chlorure de calcium | 179,5 |
| Azotate d'ammoniaque | 180 |

Contrairement à ce qui a lieu avec les corps solides, l'eau dissout d'autant mieux les gaz qu'elle est à une température moins élevée, mais par contre que la compressibilité est plus grande : les gaz simples, comme l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, sont toujours moins solubles dans l'eau que les gaz composés, tels que les acides sulfhydrique, sulfureux et carbonique.

Le pouvoir dissolvant de l'eau pour les gaz est désigné le plus ordinairement sous le nom d'*absorption*.

1. Berthelot et de Saint-Martin. *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XXVI, 1872, p. 433.

Nous venons de dire que la quantité de gaz absorbée par l'eau était proportionnelle à la pression qu'il supportait : ainsi, tandis qu'un litre d'eau, à la température et à la pression ordinaires, dissout seulement son propre volume de gaz carbonique, le même volume d'eau soumise avec le gaz à une pression de 2, 3 4... 10 atmosphères peut absorber 2, 3, 4... 10 volumes de ce gaz qui se dégagent en grande partie, dès que la pression ne se fait plus sentir. C'est sur cette propriété qu'est basée la préparation des eaux artificielles gazeuses, et c'est aussi à cette pression qui s'exerce dans les profondeurs du sol que certaines eaux minérales doivent de contenir plus d'un seul volume de gaz carbonique.

La pression a évidemment pour effet d'unir, dans une certaine limite, l'eau et les gaz, car on remarque que ces derniers, abandonnant une grande partie de leur calorique, échauffent plus ou moins le liquide; tandis que sous l'influence de la pression ordinaire les gaz s'interposant mécaniquement dans les pores de l'eau, l'absorption se fait sans élévation de température.

Pendant longtemps on a considéré, d'après les expériences de Dalton, que l'eau pure ou saturée de substances salines, possédait pour les gaz la même faculté d'absorption, mais de Saussure a montré depuis que de l'eau saturée de chlorure de sodium dissolvait beaucoup moins de gaz que l'eau distillée; en voici la preuve :

| GAZ ABSORBÉS. | EAU PURE. | EAU SATURÉE DE SEL MARIN. |
|---|---|---|
| Acide carbonique | 106,0 | 67,0 |
| Bioxyde d'azote | 76,0 | 29,0 |
| Gaz oléfiant | 15.5 | 10,0 |
| Oxyde de carbone | 6,2 | 5,3 |

D'après cela, le pouvoir absorbant de l'eau pour les gaz serait donc d'autant plus grand que ce liquide contiendrait moins de substances salines; ce résultat ne doit pas être perdu de vue parce qu'il se rattache indirectement à la minéralisation d'un certain nombre d'eaux minérales très-saturées de gaz carbonique.

De l'eau déjà saturée d'un gaz peut dissoudre une nouvelle proportion d'un autre gaz : ainsi, de l'eau contenant de l'oxygène peut absorber de l'hydrogène dans la même proportion que celle que cette eau dissoudrait si elle se trouvait en contact avec de l'hydrogène seul exerçant une pression égale à la fraction de la pression totale qui appartient au mélange des deux gaz. C'est ce que Dalton a exprimé en disant que la *pression partielle* est à la pression totale comme le volume du gaz considéré est à celui du mélange dans les mêmes proportions.

Mais vient-on à modifier les conditions de l'absorption normale des gaz, on observe alors que l'eau agit d'une manière très-différente : on trouve d'une part que le gaz le moins soluble déplace le gaz le plus soluble, et d'autre part qu'un gaz très-soluble ne déplace pas la totalité d'un gaz moins soluble.

Cette propriété est d'autant plus remarquable qu'elle semble de prime abord contraire à l'affinité de l'eau pour les corps solides, car nous verrons plus loin que plus l'eau a d'affinité pour les sels, plus elle éprouve de difficulté à s'en séparer, mais il n'en est rien ; si on chauffe, ou si on place dans le vide ces solutions, on constate que ce sont les gaz les moins solubles dans l'eau qui se séparent le plus facilement.

Néanmoins, on sait que lorsqu'on fait passer un courant d'azote ou d'hydrogène dans de l'eau contenant de l'acide carbonique, ou de l'acide sulfhyrique, on déplace complétement ces derniers gaz qui ont une affinité pour l'eau beaucoup plus grande que les premiers.

Certains gaz produisent avec l'eau des combinaisons véritables que la température la plus élevée et la plus prolongée ne parvient pas à détruire : on n'ignore pas que les solutions de gaz ammoniac et d'acide chlorhydrique distillent comme de l'eau pure.

**Table des coefficients d'absorption des principaux gaz dans l'eau.**

| TEM. | AZOTE. | HYDROG. | OXYG. | AC. CARB. | AC. SULF. | AMMON. | AIR ATMOS. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,02035 | 0,01930 | 0,04114 | 1,7967 | 4,3706 | 1049,6 | 0,02471 |
| 1 | 0,01981 | 0,01930 | 0,04007 | 1,7207 | 4,2874 | 1020,8 | 0,02406 |
| 2 | 0,01932 | 0,01930 | 0,03907 | 1,6481 | 4,2053 | 993,3 | 0,02345 |
| 3 | 0,01884 | 0,01930 | 0,03810 | 1,5787 | 4,1243 | 967,0 | 0,02287 |
| 4 | 0,01838 | 0,01930 | 0,03717 | 1,5126 | 4,0142 | 941,9 | 0,02237 |
| 5 | 0,01794 | 0,01930 | 0,03628 | 1,4497 | 3,9652 | 917,9 | 0,02179 |
| 6 | 0,01752 | 0,01930 | 0,03544 | 1,3901 | 3,8872 | 895,0 | 0,02128 |
| 7 | 0,01713 | 0,01930 | 0,03465 | 1,3339 | 3,8103 | 873,1 | 0,02080 |
| 8 | 0,01675 | 0,01930 | 0,03389 | 1,2809 | 3,7345 | 852,1 | 0,02034 |
| 9 | 0,01640 | 0,01930 | 0,03317 | 1,2311 | 3,6596 | 832,0 | 0,01992 |
| 10 | 0,01607 | 0,01930 | 0,03250 | 1,1847 | 3,5858 | 812,8 | 0,01953 |
| 11 | 0,01577 | 0,01930 | 0,03189 | 1,1416 | 3,5132 | 794,3 | 0,01916 |
| 12 | 0,01549 | 0,01930 | 0,03133 | 1,1018 | 3,4415 | 776,6 | 0,01882 |
| 13 | 0,01523 | 0,01930 | 0,03082 | 1,0653 | 3,3708 | 759,6 | 0,01851 |
| 14 | 0,01500 | 0,01930 | 0,03034 | 1,0321 | 3,3012 | 743,1 | 0,01822 |
| 15 | 0,01478 | 0,01930 | 0,02989 | 1,0020 | 3,2326 | 727,2 | 0,01795 |
| 16 | 0,01458 | 0,01930 | 0,02949 | 1,9753 | 3,1651 | 711,8 | 0,01771 |
| 17 | 0,01441 | 0,01930 | 0,02914 | 0,9519 | 3,0986 | 696,9 | 0,01750 |
| 18 | 0,01426 | 0,01930 | 0,02884 | 0,9318 | 3,0331 | 682,3 | 0,01732 |
| 19 | 0,01413 | 0,01930 | 0,02858 | 0,9150 | 2,9687 | 668,0 | 0,01717 |
| 20 | 0,01403 | 0,01930 | 0,02838 | 0,9014 | 2,9053 | 654,0 | 0,01704 |
| 21 | | 0,01930 | | | 2,8430 | 640,2 | |
| 22 | | 0,01930 | | | 2,7817 | 626,5 | |
| 23 | | 0,01930 | | | 2,7215 | 613,0 | |
| 24 | | 0,01930 | | | 2,6623 | 599,5 | |

Lorsque l'eau refuse de dissoudre un corps solide avec lequel on la met en contact à une température donnée, on dit qu'elle en est *saturée ;* mais si la solutien est exposée ensuite à une température inférieure à celle de sa saturation, elle abandonne à l'état de cristaux ou de dépôt une partie de la substance dissoute, et comme la liqueur retient en dissolution plus de substance qu'elle ne pouvait en dissoudre à cette même température, on dit qu'elle en est *sursaturée.*

Dans le langage de la chimie hydrologique, on doit donc distinguer la saturation, de la sursaturation car toute la théorie de la cristallisation repose précisément sur le pouvoir dissolvant de l'eau dans les conditions que nous venons d'énumérer.

Il est assez digne de remarque que l'eau, déjà exactement saturée d'une substance, peut en dissoudre une ou plusieurs autres de nature différente : ainsi, une solution saturée de nitrate de potasse est encore susceptible de dissoudre du sulfate de soude, du chlorure de sodium, ou du phosphate de soude, sans

qu'il y ait cependant une décomposition, du moins apparente, des sels mis en présence.

Cependant Berzelius considère qu'il se fait, jusqu'à un certain degré, un échange entre les acides et les bases, de manière qu'on a dans la dissolution quatre sels au lieu de deux, et que le phénomène tout entier n'est qu'une pure illusion. Berzelius appuie sa théorie sur ce que le chlorure de potassium ne devient pas plus soluble dans l'eau quand on y ajoute du chlorure de sodium, et que la solubilité du nitrate de potasse n'augmente pas par l'addition du nitrate de soude.

Il semblerait donc que le pouvoir dissolvant d'une eau déjà saturée d'un sel pour un autre sel dépend de certaines affinités extrêmement faibles mises en jeu, suivant la densité du milieu dans lequel l'action s'exerce.

### § III. — Eau de réaction.

Jusqu'ici nous avons étudié l'eau au triple point de vue du rôle qu'elle joue comme agent de *dissolution*, de *contact* et de *milieu;* nous allons maintenant la faire connaître sous le rapport des réactions chimiques qu'elle provoque par sa combinaison avec les corps.

M. V. Regnault [1] a établi comme une règle générale, que lorsque plusieurs corps sont en présence, et que, par l'échange de leurs éléments, il peut se former de nouveaux composés ayant entre eux une grande affinité, ou jouissant, dans les circonstances où ils se produisent, d'une grande stabilité, soit à l'état isolé, soit à l'état de combinaison, ces nouveaux composés se forment presque toujours.

L'étude de l'eau est on ne peut plus propre pour légitimer cette règle.

Toutes les fois que l'eau s'unit en nature avec un corps quelconque, elle lui communique le plus ordinairement des propriétés physiques et chimiques particulières : ainsi elle modifie sa forme, sa couleur ou sa consistance, et la nouvelle substance qui en résulte porte, en chimie, le nom d'*hydrate*.

A part le chlore et le brome, l'eau ne produit pas d'hydrates

1. *Cours élémentaire de chimie*, t. I, p. 95, 5e édition, 1859.

définis avec les métalloïdes et les métaux, mais c'est surtout avec les substances composées qu'elle donne naissance, par sa combinaison directe ou indirecte, à un très-grand nombre de matières dans lesquelles son rôle est loin de se montrer inactif, comme nous le verrons par la suite.

Avec les oxydes et les acides minéraux ou organiques, l'eau se combine de manière qu'on peut la considérer tantôt comme un acide dans son union avec les oxydes, tantôt comme un oxyde dans son union avec les acides. Ce mode d'interpréter le rôle de l'eau dans les combinaisons chimiques a été signalé pour la première fois par Proust, mais ce qui n'était alors qu'une vue théorique est devenue par la suite, dans les mains de Graham, un fait pratique de la plus grande importance.

Ainsi Graham a montré que lorsque l'acide phosphorique se combinait avec l'eau, il formait trois hydrates définis, correspondant à trois phosphates, dans lesquels chaque équivalent d'eau était déplacé par une même quantité de base, représentés de la manière suivante :

| | |
|---|---|
| 1° Acide phosphorique mono-hydraté. . . . . | $PhO^5 + HO$ |
| 2° Acide phosphorique bi-hydraté.. . . . . | $PhO^5 + 2\ HO$ |
| 3° Acide phosphorique tri-hydraté . . . . . | $PhO^5 + 3\ HO$ |
| 1° Phosphate mono-basique. . . . . | $PhO^5 + RO$ |
| 2° Phosphate bi-basique . . . . . | $PhO^5 + 2\ RO$ |
| 3° Phosphate tri-basique. . . . . | $PhO^5 + 3\ RO$ |

Les réactions chimiques qui sont produites par chacun de ces phosphates d'eau sont les mêmes que celles de chacun de ces phosphates métalliques.

Au contact des sels minéraux ou organiques, l'eau forme également des hydrates aussi nombreux que variés et presque toujours différents, quant aux propriétés physiques et chimiques, de ces mêmes composés à l'état anhydre.

Mais la force qui unit l'eau à un corps quelconque n'est pas toujours la même pour la totalité de l'eau combinée, c'est là un fait que la loi sur la tension de la vapeur d'eau permet aisément de constater et qui différencie si nettement l'eau de *cristallisation* ou d'*hydratation* de l'eau de *composition* ou de *constitution*.

On démontre le degré d'affinité de l'eau contenue dans un hydrate, un sel métallique par exemple, au moyen de l'air et

de la chaleur sur ce composé. Lorsqu'un sel très-hydraté est exposé à l'air sec, une partie de l'eau qui y est contenue s'en sépare spontanément; c'est la perte de cette eau, dite *de cristallisation*, qui constitue l'*efflorescence*, ainsi qu'on l'observe avec le carbonate de soude et le sulfate de magnésie : vient-on à replacer ces sels en partie déshydratés, ou mieux effleuris, dans une atmosphère très-humide, ou bien à les arroser d'eau, ils reprennent insensiblement la même quantité de liquide qu'ils avaient perdue.

L'efflorescence forme donc une période particulière de la déshydratation partielle d'une matière très-hydratée, et dans laquelle cette portion d'eau n'était unie que par une très-faible affinité.

On comprend, d'après cela, que plus la vapeur aqueuse existe dans l'atmosphère, plus les matières qui ont de l'affinité pour l'eau l'absorbent avec rapidité; c'est ce que l'expérience constate au moyen de certaines substances, telles que le chlorure de calcium, la potasse caustique, l'acide sulfurique monohydraté, etc. Les matières qui jouissent au plus haut degré de cette propriété sont désignées sous le nom de *déliquescentes*.

D'après Pelouze, on reconnaît facilement un sel déliquescent d'un sel efflorescent, de la manière suivante : si on broie un sel efflorescent avec un sel déliquescent sur lequel il n'a aucune action (le sulfate de soude cristallisé, par exemple, avec le nitrate d'ammoniaque fondu), ce dernier enlève l'eau au sel efflorescent, et le mélange devient liquide.

En consultant la table que nous avons donnée page 42, on voit que plus les sels retardent l'ébullition de l'eau, plus ils sont déliquescents, ce qui rend parfaitement compte de leur affinité pour ce liquide.

Nous ne parlerons pas ici de l'eau d'interposition qui n'est, par le fait, que de l'eau non combinée et seulement emprisonnée entre les molécules des corps par un simple effet mécanique. Quoique une température assez élevée soit souvent nécessaire pour expulser les dernières traces de l'eau d'interposition, celle-ci n'est pas moins étrangère à la constitution de la matière elle-même.

Après l'eau de cristallisation, ainsi nommée parce qu'elle est indispensable à la formation régulière des cristaux, se place

l'eau de *constitution* qui fait comme partie intégrante des composés qui la recèlent; elle y est tellement unie que la chaleur et les réactions chimiques peuvent seules la séparer, mais alors les propriétés physiques et chimiques de ces composés sont plus ou moins profondément modifiées.

La déshydratation fractionnée du sulfate de magnésie va nous servir d'exemple afin de montrer dans quelles limites s'exerce l'affinité pour certaines combinaisons.

On sait que le sulfate de magnésie, qui cristallise à la température ordinaire, renferme sept équivalents d'eau, et qu'il se représente ainsi :

$$SO^3, MgO + 7\ HO$$

Mais si on le chauffe progressivement depuis + 40° jusqu'à + 200°, il forme les hydrates suivants :

| | |
|---|---|
| Sel chauffé à + 40° . . . . . | $SO^3, MgO + 5\ HO$ |
| Sel chauffé à + 100° . . . . . | $SO^3, MgO + 2\ HO$ |
| Sel chauffé de + 100 à 180° . . . . . | $SO^3, MgO + HO$ |
| Sel chauffé à + 200° . . . . . | $SO^3, MgO$ |

La déshydratation fractionnée des matières organiques n'est pas moins évidente que celle des matières minérales. Ainsi, l'amidon dépouillé de son eau d'hydratation, chauffé avec ménagement à la température de + 20°, perd 35 pour cent d'eau, ce qui correspond à un hydrate particulier contenant dix équivalents d'eau. Dans le vide sec, à la température ordinaire, cet hydrate abandonne encore 8 équivalents d'eau, ce qui réduit sa proportion à 2 équivalents. Chauffé dans le vide de + 120 à 125°, il se déshydrate de manière à avoir la composition suivante :

$$C^{12}\ H^9\ O^9 + HO.$$

L'amidon, dans cet état, ne peut céder son dernier équivalent d'eau, dit de constitution, qu'au moyen d'une base.

Il résulte de là que beaucoup de substances appartenant aux trois règnes de la nature renferment, à n'en pas douter, une certaine quantité d'eau inhérente à leur constitution, mais dont l'affinité pour ces matières peut être vaincue par des forces physiques et chimiques très-diverses.

Tous ces faits ont pour l'histoire de la nomenclature chimi-

que une certaine importance, aussi pensons-nous, avec quelques auteurs, que les formules servant à représenter les hydrates définis devraient toujours exprimer, d'une part la proportion d'eau basique ou de constitution, d'autre part la proportion d'eau d'hydratation ou de cristallisation, en s'attachant seulement aux deux termes extrêmes. En voici quelques exemples :

| | |
|---|---|
| Hydrate de baryte . . . . . | $BaO, HO + 9\ HO$ |
| Hydrate de sesquioxyde de fer . . . . | $2\ (Fe^2\ O^3), HO + 2\ HO$ |
| Acide métastannique . . . . . | $Sn^5\ O^{10}, 5\ HO + 5\ HO$ |
| Sulfate de soude. . . . . | $SO^3\ NaO, HO + 9\ HO$ |
| Sulfate de cuivre. . . . . | $SO^3\ CuO, HO + 4\ HO$ |

L'hydratation des corps n'est soumise à aucune loi régulière, et tel sel qui, par exemple, contient 1 équivalent d'eau, lorsqu'on le place dans une certaine condition, peut en renfermer 2, 3 ou un plus grand nombre si ces conditions viennent à changer.

On observe généralement que les hydrates ont souvent une composition qui varie suivant la température et la pression auxquelles l'action s'exerce. Ainsi, une solution de borax marquant 30° B. qui cristallise au-dessus de 65°, laisse déposer des octaèdres qui contiennent 5 équivalents d'eau, tandis qu'une solution marquant 22° B. qui cristallise à froid, donne des cristaux prismatiques qui en renferment 10 équivalents.

Millon [1], allant encore plus loin, a admis que lorsque les différents hydrates acides ou basiques entraient en combinaison, ils pouvaient rester intacts de part et d'autre, et se combiner ainsi de toutes pièces, de manière à constituer des groupements définis. Nous rappellerons en passant que c'est au moyen de ces groupements hydriques, permanents même au sein d'une grande masse d'eau, que M. Bourgoin explique le phénomène de la décomposition de l'eau par la pile [2].

Dans les combinaisons inorganiques et organiques, l'analyse dévoile tantôt la séparation, tantôt la formation de l'eau avec tous les caractères qui lui sont propres : si l'on mélange ensemble de la potasse caustique et de l'acide sulfurique qui contiennent chacun 1 équivalent d'eau, toute l'eau de constitution

1. Millon. *Éléments de chimie organique*, comprenant les applications de cette science à la physiologie animale, t. I, p. 45.

2. Bourgoin. Recherches électrolytiques. (*Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. VIII, 1868, p. 81).

se sépare et il se produit du sulfate de potasse anhydre. De même, si on combine au sein d'une grande quantité d'eau de l'acide sulfurique et de la soude caustique qui renferment chacun 1 équivalent d'eau, on obtient du sulfate de soude qui contient 10 équivalents d'eau; dans cette circonstance, il y a eu adjonction de 8 équivalents d'eau provenant du milieu où s'est accomplie la réaction.

Nous allons signaler maintenant la formation directe de l'eau au moyen de ses éléments.

Ainsi, lorsqu'un hydracide est mélangé avec un oxyde, la formation de l'eau a lieu le plus ordinairement de la manière suivante.

$$Cl\,H + KO = Cl\,K + HO$$

Cette production artificielle de l'eau ne se manifeste pas seulement dans le plus grand nombre des réactions chimiques minérales, on la retrouve encore à chaque instant dans les conditions ordinaires des substances organiques et organisées. Nous allons en citer quelques exemples.

On sait que l'alcool exposé à l'action de l'oxygène ou de la fermentation produit de l'acide acétique, mais il y a toujours formation d'eau, comme le prouve l'équation suivante :

$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + 2\,HO$$

L'oxalate d'ammoniaque chauffé à une température élevée donne naissance à une substance particulière, l'oxamide, et à de l'eau, aux dépens tout à la fois de l'acide oxalique et de l'ammoniaque.

$$C^2O^3,AzH^3,\,HO = C^2O^2,\,AzH^2 + 2\,HO$$

Mais l'eau soumise à des affinités plus puissantes que celle qui unit ses deux éléments, peut se décomposer de manière que ses principes constituants se portent de deux côtés opposés et donnent lieu à des produits très-éloignés de ceux qui leur ont servi de point de départ.

L'eau et le potassium fournissent, l'un en se déshydrogénant, l'autre en se désoxydant, d'une part de l'hydrogène qui se dégage et d'autre part de l'oxyde de potassium.

L'eau, le zinc et l'acide sulfurique produisent du sulfate de

zinc et de l'hydrogène par le fait seul de la décomposition de l'eau.

$$SO^3 + Zn + HO = SO^3, ZnO + H$$

Lorsqu'on fait passer de la vapeur d'alcool sur de la potasse caustique chauffée à une température élevée, il se forme de l'acétate de potasse, et il se dégage de l'hydrogène dont une partie provient de l'eau primitivement contenue dans l'alcali minéral.

$$C^4H^6O^2 + KO, HO = C^4H^3O^3, KO + 4\,H$$

La chimie fourmille d'exemples de cette nature, aussi peut-on avancer, avec certitude, que, dans le plus grand nombre des métamorphoses minérales ou organiques, l'eau en est l'élément indispensable.

## CHAPITRE V

### DOSAGE IMMÉDIAT DE L'EAU

Les méthodes qui ont été indiquées pour le dosage de l'eau sont très-nombreuses, parce qu'elles ne sont pas également applicables à tous les hydrates minéraux ou organiques, gazeux, liquides ou solides ; mais elles reviennent toujours, soit à recueillir ou à fixer l'eau sur une substance hygroscopique, de manière à en évaluer directement la quantité, soit à en rechercher la proportion par la perte de poids que subit la substance lorsqu'on la chauffe. De là, les noms de procédés *direct* et *indirect*, ou par différence, donnés à ces modes généraux d'analyse.

Il existe encore une méthode particulière qui est mise surtout en usage dans l'industrie, et qui est fondée sur la différence des densités des corps. Nous voulons parler de l'*aréométrie*.

Avant de rechercher le procédé qui convient le mieux pour doser l'eau d'un composé quelconque, il est indispensable de connaître l'action que la chaleur lui fait éprouver ; il faut éviter, par exemple, qu'une température trop élevée n'altère le composé en dissociant ses principes constituants ; ainsi la température de + 100° déshydraterait bien le chlorure de magné-

sium, mais il se dégagerait en même temps de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition partielle du sel.

### § Ier. — Dosage de l'eau dans les gaz.

L'air atmosphérique est, parmi les corps gazeux, celui qu présente le plus d'intérêt, au point de vue de la quantité d'eau dont il se sature. Pour cela on emploie deux méthodes distinctes, l'une dite physique, et l'autre chimique.

Par la méthode physique, l'eau de l'atmosphère s'évalue approximativement au moyen d'instruments particuliers désignés sous le nom d'*hygromètres*, et qui reposent sur la propriété que possèdent les tissus organiques d'absorber avec une grande avidité l'humidité ambiante.

L'instrument le plus connu est l'hygromètre à cheveu de de Saussure. Il a pour principe qu'un cheveu dépouillé de la matière grasse qui l'enveloppe, s'allonge lorsque l'air est saturé d'humidité et, au contraire, se raccourcit si l'air est sec. De Saussure a représenté par le nombre 100 le point où l'air est complétement saturé d'eau, et par 0 le point où l'air est d'une siccité absolue.

Mais l'hygromètre de de Saussure, quoique divisé en 100 parties dont chacune d'elles devrait être, par le fait, l'expression de la centième partie de l'humidité de l'air, ne peut indiquer que l'humidité relative de l'atmosphère; il résulte, en effet, des expériences de Gay-Lussac, de Melloni, et de divers auteurs, que lorsque l'aiguille marquait 60, par exemple, l'air ne contenait pas 60, mais seulement 40 à 50 pour cent de la quantité de vapeur qui serait nécessaire pour le saturer.

L'hygromètre le plus commode, sinon le plus précis, est le *psychromètre* dont l'idée première appartient à Gay-Lussac.

Cette méthode de déterminer l'eau de l'atmosphère consiste à observer simultanément un thermomètre sec et un second thermomètre dont le réservoir est maintenu constamment mouillé. De la différence des températures indiquées par les deux instruments, de la température absolue de l'un d'eux, enfin de la pression barométrique qui a lieu au moment des observations, on déduit la fraction de saturation de l'air dans lequel les thermomètres sont plongés.

[illegible] exécutées par August [illegible] désirable, M. V. Re- [illegible] *empirique*, analogue à [illegible] ment, sur ce dernier, [illegible], mais ses indications [illegible] ances locales.

[illegible] *condenseur* qu'il a [illegible] les ouvrages classi- [illegible] hygromètres propo- [illegible] s cherché du dosage [illegible].

[illegible] sphérique, le moyen [illegible] consiste à faire passer [illegible] ent toute l'eau tandis [illegible] autres gaz répandus [illegible]

[illegible] suivant (fig. 6) :

[illegible] un flacon aspirateur [illegible] pacité de 7 à 8 litres, [illegible] actement déterminée [illegible] ce, afin de savoir sur [illegible] ume d'air on opère. [illegible] uni, à son extrémité [illegible] e, d'un robinet *r* qui [illegible] e régler à volonté l'é- [illegible] nt de l'eau et partant [illegible] de l'air. Le tube en [illegible] rempli d'un mélange [illegible] ure de calcium fondu [illegible] ante réduits l'un et [illegible] n fragments très-ténus [illegible] isséminer le sel et de [illegible] e passage de l'air. Ce [illegible] pesé, et on le relie par [illegible] n caoutchouc avec le [illegible]

[illegible] le robinet *r* qui fait [illegible] ne d'air pénètre dans [illegible] dépouille de son eau.

Après l'écoulement de la totalité de l'eau, on débouche le flacon, et on le remplit de nouveau afin de procéder à une 2e ou à une 3e opération. On enlève ensuite le tube en U, on le pèse et l'augmentation qu'il a subie représente la quantité d'eau contenue dans le volume déterminé d'air.

Quelques auteurs remplacent le chlorure de calcium par la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, mais avec ce dernier réactif on fixe également l'ammoniaque qui fait presque toujours partie de l'atmosphère. D'autre part, nous ajoutons de l'amiante très-divisée aux fragments de chlorure de calcium, parce que cette substance absorbe la solution saline à mesure que l'eau s'accumule et facilite le passage de l'air.

### § II. — Dosage de l'eau dans les corps liquides.

Le plus grand nombre des liquides ne pouvant supporter une température même modérée sans se volatiliser en partie ou en totalité, leur déshydratation directe par la chaleur ne devient pas réalisable. La proportion d'eau qu'ils contiennent s'évalue le plus simplement par la différence de densité ou pesanteur spécifique qui existe entre l'eau et le liquide proprement dit; pour cela, on se sert d'instruments particuliers, dits aréomètres, qui reposent tous sur ce principe de physique qu'*un corps flottant sur un liquide en déplace un volume dont le poids est égal au sien propre.*

Les aréomètres portent des dénominations spéciales aux liquides pour lesquels ils sont appropriés; c'est ainsi qu'on connaît le pèse-acide, le pèse-alcool, le pèse-alcali, le pèse-sirop, le lacto-densimètre, etc., qui servent à évaluer la quantité d'eau contenue dans les acides, l'alcool, l'ammoniaqne, les solutions de potasse et de soude, les sirops, le lait, etc.

Comme la graduation de ces instruments n'est pas la même pour tous, et qu'elle a été faite à des températures particulières, des tables dressées pour chacun des liquides permettent de faire les corrections nécessaires.

Nous ne devons cependant pas laisser ignorer que l'aréométrie ne fournit le plus ordinairement que des résultats approximatifs, parce que la précision des instruments laisse souvent à désirer, aussi, pour les liquides dont on veut apprécier avec

plus de précision la composition, on se sert des moyens d'analyse que nous allons signaler.

Si c'est un acide hydraté, on le sature par un oxyde, et le poids du sel obtenu, indiquant la proportion de l'acide anhydre, fait connaître très-exactement celle de l'eau. On dose ainsi l'eau de l'acide sulfurique en précipitant celui-ci par le chlorure de barium, et le poids du sulfate de baryte obtenu sert à déterminer, d'abord la quantité d'acide sulfurique anhydre, puis la quantité d'eau qui était précédemment unie avec cet acide dont on avait préalablement pris le poids.

C'est par un moyen semblable qu'on dose l'eau des solutions d'acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique qui forment tous avec l'argent des précipités très-insolubles.

Pour les acides qui ne produisent pas de sels insolubles aussi faciles à doser que les précédents, et qui sont décomposables par la chaleur, on emploie les sels neutres qu'ils donnent avec la chaux; de ce nombre sont les acides nitrique, acétique, butyrique, formique, lactique, etc., que le carbonate de chaux sature en totalité. Pour cela, on prend du marbre blanc très-pur et très-compact, des billes par exemple, dont on détermine exactement le poids, et qu'on met ensuite en contact avec une quantité connue d'acide. Si celui-ci est trop concentré, on y ajoute un peu d'eau afin de faciliter la décomposition du carbonate calcaire. Dès que le dégagement d'acide carbonique a cessé, on retire le marbre, on le lave, on le sèche, et on le reporte sur le plateau de la balance. La différence dans les pesées représente le carbonate de chaux dissous. Du moment qu'on connaît la quantité d'oxyde de calcium combinée, ainsi que le poids de l'acide anhydre, et enfin celui de l'acide mis en expérience, on déduit facilement la proportion de l'eau contenue dans l'acide hydraté.

Enfin, lorsque les acides hydratés liquides, tels que les acides phosphorique et arsénique, peuvent former des sels qui résistent à une température élevée sans se décomposer, on les mélange avec de l'oxyde de plomb récemment calciné et pesé. Il se produit des combinaisons que la chaleur élevée déshydrate complétement. L'augmentation de poids subie par l'oxyde de plomb indique la quantité d'acide anhydre et ensuite celle de l'eau.

[illegible] des.

[illegible] es, se dose, [illegible] a tempéra- [illegible] e connaître [illegible] n normale, [illegible] es ou cris- [illegible] les exprime [illegible] qu'à ce que [illegible] actement le [illegible] n qui paraît [illegible] pte de leurs [illegible] r, et qu'elles [illegible] s le vide de [illegible] ques, comme [illegible] hydrate par [illegible] élémentaire. [illegible] mais qui ne [illegible] s se décom- [illegible] t desséchée [illegible]

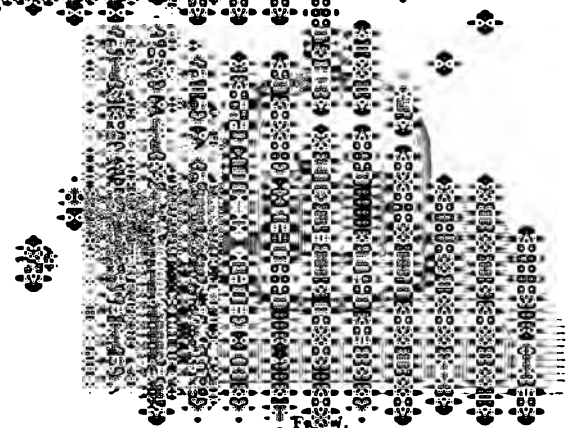


Fig. [illegible]

[illegible] ur ce genre [illegible] t de formes

anciennement connu
ire ou d'une pierre de
ds usés à l'émeri sont
vase qui doit occuper
ui est lui-même rem-
et acide absorbe assez
s cesse dans la cloche,
autre et même de le
dans laquelle on met
r, est placée à l'aide
ise à acide sulfurique.
ls par exemple, peu-
u de cristallisation et

er l'eau des composés
ies, on se sert d'*étuves*
t la plus connue porte
nom d'*étuve de Gay-*
*ssac* (fig. 8).

'étuve est chauffée sur
fourneau ordinaire ou
la flamme d'une lampe
az.

L'huile ou la paraffine
fait, dans cet appareil,
ice d'un bain-marie,
ature supérieure à 200
au des substances qui
aussi cette étuve rend-
ires : la quantité d'eau
u poids de la substance
ve.

les précédents consiste
bstance chauffée à une
courant d'air sec. L'ap-
nose (fig. 9) d'un flacon
que concentré. Le tube
acide sulfurique, sert à
que. Un tube dessicca-

[illegible] fixé au flacon [illegible] actions d'eau [illegible] ne de Liebig, [illegible] on y introduit [illegible] et il plonge [illegible] oncentrée de [illegible] L'appareil se

[illegible] à l'avance, et [illegible] chauffant gra- [illegible] inet du flacon [illegible] par son même [illegible] ide sulfurique [illegible] trainant avec [illegible] ération, indi- [illegible] mple les hy- [illegible] r et par l'air, [illegible] produit avec [illegible] mant l'hydrate [illegible] n bain d'huile [illegible] chlorure de [illegible] empérature à

laquelle l'hydrate doit être soumis est indiquée par un thermomètre qui plonge dans le bain d'huile. L'appareil ainsi monté, on chauffe le bain d'huile au moyen d'une lampe à alcool jusqu'au degré voulu, et on fait le vide peu à peu. On considère l'opération comme terminée lorsque l'humidité n'apparaît plus

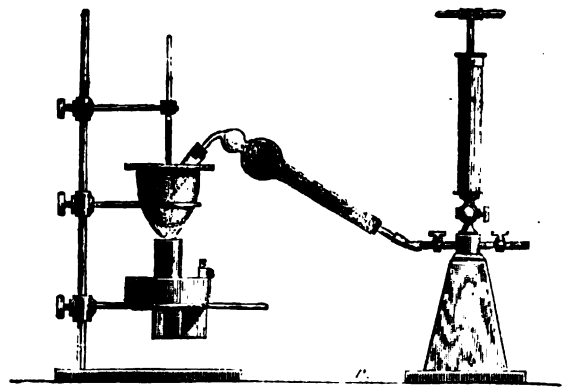


Fig. 10.

dans la boule vide du tube à chlorure de calcium, même lorsqu'on le refroidit en l'entourant de coton imbibé d'éther. Le petit tube qui renferme la substance déshydratée est pesé de nouveau et la différence indique la quantité d'eau perdue.

Lorsque les composés hydratés contiennent des principes gazeux qui peuvent se dégager en même temps que l'eau pendant qu'on les chauffe à une température élevée, les carbonates métalliques par exemple, on les analyse en fixant la vapeur d'eau sur un corps très-hygroscopique, tandis que l'acide carbonique se dégage. Voici comment nous réalisons cette opération.

On choisit un tube à analyse organique, bouché à l'une de ses extrémités, et d'une longueur de 20 à 25 centimètres environ. On le pèse, et on y introduit le carbonate dont on prend exactement le poids; au-dessus de ce sel, et à une distance de 4 à 5 centimètres, on place de l'amiante sèche, puis une seconde couche d'amiante imprégnée d'acide sulfurique monohydraté, et enfin une troisième couche d'amiante calcinée.

Le tube ainsi disposé est pesé, et on le chauffe vers la partie

seulement qui contient le carbonate. L'eau se volatilise et se fixe sur l'amiante sulfurique, tandis que le gaz carbonique se dégage. La diminution de poids faisant connaître la quantité d'acide carbonique dégagé, et une analyse spéciale ayant indiqué le poids de l'oxyde métallique, la différence représente la quantité d'eau.

Si l'on veut doser l'eau contenue dans des substances minérales qui ne se déshydratent qu'à une température fixe de 250 à 300°, on emploie, d'après la recommandation de Millon [1], le bain d'alliage dont la composition est indiquée dans tous les traités de chimie. Le bain d'alliage consiste en une marmite de fonte, épaisse, d'une capacité d'un demi-litre environ, que l'on remplit avec l'alliage fusible. La marmite est disposée sur un fourneau et, à l'aide d'un support en bois, on fait plonger un thermomètre à mercure dans l'alliage en fusion. La substance est ensuite introduite dans un tube de verre, bouché à une extrémité, bien sec, long de 25 à 30 centimètres et du calibre d'un tube à analyse organique que l'on maintient dans le bain par un autre support. Par l'action de la chaleur, l'eau apparaît en rosée très-perceptible sur les parois du tube, et on l'enlève, à mesure qu'elle s'accumule, avec une feuille de papier Joseph, roulée autour d'une baguette de verre. Lorsque l'humidité cesse de se montrer, on retire le tube du bain, on l'essuie, on le fait refroidir dans une atmosphère close et sèche et on le pèse. La différence de poids avant et après l'opération indique la perte d'eau.

Enfin, lorsqu'il s'agit de déterminer la quantité d'eau contenue dans les substances qui peuvent résister à une température très-élevée sans se décomposer, comme les oxydes terreux et métalliques, les phosphates, les silicates, etc., on dose l'eau par la perte que ces matières subissent si on les chauffe au rouge dans un creuset de platine. Les résidus de la calcination attirant assez rapidement l'humidité de l'air, on les place sous une cloche à côté de l'acide sulfurique pour les faire refroidir avant de les porter sur le plateau de la balance.

1. Millon, *Recherches sur la constitution chimique des acides et ses bases.* (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. XIII, 1845, page 129.)

# CHAPITRE VI

## ÉTAT NATUREL DES EAUX DOUCES EN GÉNÉRAL

### § I. — Propriétés physiques.

*Couleur.* Les eaux douces, liquides, vues en petite quantité, paraissent toujours parfaitement incolores lorsqu'elles sont pures. Examinées au contraire en masse, elles possèdent une légère teinte bleuâtre; aussi quelques savants pensent-ils que la couleur primitive de l'eau est le bleu des lacs de la Suisse.

L'absence de couleur dans une eau douce est déjà un indice qu'elle ne contient pas de matières étrangères, principalement de nature organique. Une teinte verdâtre plus ou moins prononcée annonce l'existence de végétaux cryptogamiques en voie de formation, tel est le cas de beaucoup d'eaux stagnantes, comme celles des mares.

*Limpidité.* La limpidité des eaux douces est subordonnée à la position qu'elles occupent à la surface du sol. Ainsi, celles qui sont dans un repos à peu près absolu, dans les lacs et les étangs par exemple, ou bien encore celles qui coulent sur un radier siliceux et après une succession de beaux jours, présentent une limpidité parfaite.

Les eaux douces de sources qui jaillissent des roches sont remarquables par leur limpidité, et conservent généralement cette transparence à toutes les époques de l'année. Celles, au contraire, qui se font jour à travers les terrains sédimentaires, sont assez souvent louches, et ce défaut de limpidité a lieu surtout à l'époque des orages. Ce résultat s'explique, parce que les eaux de sources qui proviennent des terrains argileux et crayeux sont plus sujettes que les premières à recevoir les infiltrations d'eaux pluviales qui ont déjà détrempé le sol avant de pénétrer dans les couches inférieures.

*Odeur.* Les eaux douces, en général, lorsqu'elles ont toutes leurs parties continuellement en présence de l'air, n'ont pas

d'odeur appréciable. Telles sont les eaux courantes de ruisseaux, de rivières et de fleuves, de pluie et de neige.

Les eaux douces de sources n'ont pas également d'odeur prononcée.

Celles, au contraire, qui n'ont pas d'écoulement, et surtout dans lesquelles existent des matières organiques, minérales et végétales, comme certaines eaux de puits, de citernes et surtout de marais, possèdent, le plus souvent, une odeur nauséabonde, qui provient de l'acide sulfhydrique ou des sulfures. Les matières organiques, en réagissant sur les sulfates alcalins et terreux dissous, produisent d'abord des sulfures qui, au contact de l'air, se décomposent en mettant en liberté de l'acide sulfhydrique : les meilleures eaux douces, conservées pendant quelque temps dans des vases, développent insensiblement une odeur forte, désagréable, tout à fait en rapport avec la quantité de matière organique qu'elles renferment.

*Saveur*. Si le goût est déjà un indice certain pour s'assurer de la pureté d'une eau douce, il devient insuffisant lorsqu'il s'agit de savoir si elle est ou non potable.

Une saveur fade et désagréable est une première preuve que l'eau douce contient des substances étrangères, principalement organiques et en voie d'altération, ou bien encore qu'elle est peu aérée. Dans cette condition, elle ne peut servir à la plupart des usages de la vie.

Pour qu'une eau soit potable, il faut qu'elle ait une saveur franche et qu'elle ne laisse pas de mauvais goût au palais. Ainsi que l'a très-bien dit Dupasquier [1], une saveur piquante n'est pas un signe d'impureté. « Une eau peut être rendue piquante par une grande quantité d'acide carbonique, et être cependant très-propre à servir de boisson ordinaire, quoiqu'elle ne convienne pas à tous les emplois du ménage. Les habitants des pays où existent des eaux acidules gazeuses, en font un usage habituel sans le moindre inconvénient et même avec des avantages notables. »

Certains sels peuvent se rencontrer dans une eau douce en quantité assez grande, sans que le goût parvienne à les déceler.

1. Dupasquier, *Des eaux douces de sources et des eaux de rivières*, 1 vol. in-8°. Paris et Lyon, 1840, p. 78.

Nous citerons les eaux séléniteuses, qui n'ont pas une saveur prononcée et qui cependant, on le sait, sont peu propres aux usages ordinaires de la vie. Le bicarbonate de chaux lui-même, que les hydrologues s'accordent à considérer comme l'élément essentiel des meilleures eaux potables, ne leur communique pas une saveur sensiblement appréciable. A part l'odeur désagréable, l'analyse chimique est, dans ces circonstances, un guide plus sûr pour s'assurer de la qualité d'une eau douce.

*Onctuosité.* L'onctuosité est la propriété que possèdent quelques eaux de produire sur l'épiderme, et par le toucher, une sensation comme graisseuse ou glaireuse.

Ce caractère fait constamment défaut dans les eaux douces courantes. Les eaux de mares et celles qui renferment des substances animales et végétales en voie de décomposition, sont quelquefois onctueuses et ont perdu, par cela même, une partie des propriétés fondamentales que nous venons d'indiquer.

### § II. — Densité.

Les eaux douces en général, en raison de la minime proportion des matières salines qu'elles renferment par rapport à la masse du liquide ont, à la température normale de 15° + 0 et sous la pression de $0^m,760$, une pesanteur spécifique très-peu différente de celle de l'eau distillée. L'eau de Seine, par exemple, n'accuse pas avec la balance une différence de plus d'un demi-milligramme par litre.

Des expériences tentées par M. Eug. Marchand [1], dans le but de connaître la pesanteur spécifique des eaux à toutes les époques de l'année, il résulte qu'en été, les eaux douces de fontaine, ramenées à la température normale de 15° sont plus denses qu'en hiver, ce qui le conduit à admettre que, pendant l'été, la proportion des matières salines est à son maximum.

### § III. — Température.

Le degré de température des eaux douces est en raison directe du milieu dans lequel celles-ci sont placées; de la pro-

1. Marchand, *Des eaux potables en général, considérées dans leur constitution physique et chimique*, 1855.

fondeur du sol d'où elles viennent; de la nature du terrain qu'elles traversent; du temps qu'elles mettent pour arriver à l'air; et enfin de leur volume.

Les eaux douces ont une température variable depuis le 0° du thermomètre centigrade jusqu'au 28° ou 30° degré de l'échelle de cet instrument.

C'est en absorbant les rayons calorifiques et frigorifiques que les eaux qui s'épanchent à la surface du sol, ou bien qui sont disséminées à l'état liquide dans l'atmosphère, acquièrent tous les degrés intermédiaires entre les points extrêmes que nous venons d'indiquer, et cela se comprend, puisqu'elles subissent toujours l'influence de l'air ambiant.

Les eaux douces de sources qui ne reçoivent les eaux d'infiltration qu'à des profondeurs assez grandes de leur point d'émergence, ont, en général, une température constante pour toutes les époques de l'année, parce que les courants qui les produisent sont situés dans une zone de l'écorce terrestre où la température ne varie pas. Les sources qui reçoivent, au contraire, près de leurs griffons naturels les eaux infiltrées, sont à une température qui varie de plusieurs degrés suivant l'époque de l'année.

Les eaux dormantes, considérées dans toute l'étendue de leur masse, absorbent le calorique rayonnant plus lentement et d'une manière moins uniforme que les eaux courantes; mais ces dernières le perdent plus facilement. Tout le monde sait que, pendant l'été, les eaux des lacs ou des rivières qui ont un faible écoulement sont plus froides, si on en excepte la couche superficielle, que les eaux des grandes rivières et des fleuves; et que, pendant l'hiver, les eaux qui coulent sur le sol dégèlent avant celles des lacs, des étangs et des mares.

Les eaux douces courantes s'échauffent et se refroidissent moins vite que l'air : il résulte des expériences de M. Grad que la température de l'eau du Rhin, de l'Ill et de la Flech atteint son maximum et son minimum après le minimum et le maximum de l'air; que l'amplitude des oscillations est moins grande pour l'eau que pour l'air; que pour l'eau, ces variations sont plus fortes en été qu'en hiver, plus considérables par un temps serein qu'avec un ciel couvert et diminuent dans un même bassin à mesure que son débit augmente.

Voici l'explication de ce phénomène :

L'eau en repos absorbe, à sa partie supérieure, une certaine quantité de calorique. Celui-ci se communique de haut en bas et de proche en proche, jusqu'à une profondeur variable, suivant l'état de l'atmosphère. L'eau, plus échauffée à sa superficie qu'au fond, se maintient dans cet état jusqu'à ce que le changement des saisons ou toute autre cause vienne rétablir l'équilibre : il suffit de plonger un thermomètre à la partie supérieure et à la partie inférieure de ces amas d'eau pour s'apercevoir de suite qu'il existe une différence assez grande dans le degré de température.

Lorsque les eaux dormantes perdent leur calorique, c'est le phénomène inverse qui a lieu : l'eau, à sa superficie, tenant à se mettre en équilibre avec l'air ambiant, acquiert, sous l'influence du froid, une densité plus grande, et tend sans cesse à se précipiter vers la partie inférieure, où elle remplace l'eau qui est à une température plus élevée, partant moins dense. Celle-ci, à son tour, abandonne de son calorique et fait place à une nouvelle quantité de liquide qui gagne la partie superficielle. Il s'établit donc alors un mouvement d'ascension et descendant, jusqu'au moment où la température ambiante, s'abaissant à 0°, convertit la couche supérieure en eau solide ou glace. Dans les réservoirs un peu profonds il est rare que toute l'eau se solidifie; il se forme une couche plus ou moins épaisse, qui garantit les parties les plus profondes de l'abaissement de la température. Nous avons déjà dit que la solidification complète n'a lieu que si le froid a pu pénétrer dans toute l'étendue de l'eau, ou, en d'autres termes, que si celle-ci est répandue sur le sol en couche mince.

La température des eaux courantes est en général plus uniforme que celle des eaux stagnantes. Personne n'ignore que, quel que soit l'abaissement de la température, jamais la masse entière de l'eau des fleuves et des rivières ne se solidifie; aussi la quantité qui s'écoule entre la couche de glace et le sol est-elle toujours à un degré supérieur à 0.

Plus une eau a un écoulement rapide, moins elle est réunie en masse profonde, moins sa température est variable. Toutes ses parties, se trouvant à tour de rôle au contact de l'air ambiant, prennent ou perdent du calorique suivant l'état de l'at-

mosphère. Il est en effet facile de comprendre que plus les rayons calorifiques et frigorifiques ont pénétré toutes les molécules de l'eau, plus la température de celle-ci est uniforme.

Dans les eaux courantes, mais qui ont un écoulement peu prononcé, et surtout qui sont réunies en masses profondes, le thermomètre constate des différences assez grandes, selon qu'on plonge l'instrument à la partie supérieure ou à la partie inférieure. Les parties les plus superficielles coulent sur celles situées au-dessous et les garantissent du contact direct de l'air : dans ce cas, comme pour les eaux dormantes, l'uniformité de température n'existe pas.

Il nous resterait à faire connaître ici les propriétés chimiques des eaux douces, mais afin d'éviter des répétitions inutiles pour le sujet que nous traitons, nous décrirons dans une partie spéciale l'origine et la nature des principes élémentaires et autres qui entrent aussi bien dans les eaux douces que dans les eaux minérales, sauf la quantité, le mode de combinaison et quelques autres exceptions.

## CHAPITRE VII

### EAU EN VAPEUR

L'eau en vapeur constitue l'une des parties intégrantes de l'air qui environne la terre et forme l'atmosphère, espèce de mer aérienne dont la profondeur ne s'élève pas à moins de 55 à 60 kilomètres.

Nous considérons seulement comme vapeur cette eau, invisible il est vrai, mais dont nous constatons sûrement la présence à l'aide de certaines substances capables de la fixer, et que pour cette raison on a nommées hygroscopiques ; tels sont : le chlorure de calcium, l'acétate de potasse, l'acide sulfurique, le gaz chlorhydrique, etc. ; puis à l'aide d'un instrument particulier (l'hygromètre) qui en fait connaître la quantité approximative.

La proportion de vapeur d'eau, dissoute en quelque sorte dans l'atmosphère, est excessivement variable : plus abondante à mesure que l'on s'éloigne de la terre, elle tend à disparaître

à des hauteurs plus grandes. Il résulte des expériences aéronautiques de Gay-Lussac, qu'à une élévation de 6,777 mètres la sécheresse de l'air est à peu près complète. Cette absence d'humidité, jointe à la raréfaction de l'air, rend dans ces régions la respiration très-difficile et la déglutition à peu près impossible.

Les courants qui s'établissent d'une manière incessante dans les couches élevées de l'atmosphère sont les principales causes qui s'opposent à l'uniformité de la vapeur d'eau dans l'air; ainsi Gay-Lussac a démontré que l'état de sécheresse ne décroissait pas régulièrement en raison de l'élévation. Tandis qu'un hygromètre à la surface de la terre marquait 57° 5, à la hauteur de 3,032 mètres l'instrument donnait 62°; à partir de ce point et en continuant à s'élever jusqu'à 5,267 mètres, il n'indiquait plus que 27° 5, et de là à la hauteur de 6,884 mètres, il est remonté graduellement à 34° 5.

Les autres causes qui apportent des changements essentiels, non-seulement dans la quantité, mais encore dans l'état de la vapeur aqueuse disséminée dans l'espace, tiennent d'abord au climat; ainsi l'atmosphère des régions équatoriales est toujours plus saturée d'humidité que les régions polaires; puis à la pression et à la température. On a calculé qu'un mètre cube d'air de la couche atmosphérique la plus basse sous l'équateur contenait 26 grammes, et sous les pôles 1,8 de vapeur d'eau.

La principale source d'humidité étant l'océan, on comprend combien sa distribution dépend des configurations géographiques. Comme à une certaine hauteur la pression est moindre, l'air se trouve dilaté et refroidi, et la vapeur qui s'élève des couches plus inférieures s'abaisse. Elle devient alors eau vésiculaire, comme les nuages; eau liquide et fragmentaire comme la pluie; eau solide, comme la neige.

La terre est le réservoir naturel chargé de fournir à l'air l'eau qu'il contient. En effet, quelle que soit la température ambiante, même lorsque le thermomètre marque plusieurs degrés au-dessous de zéro, toujours la vapeur aqueuse tend à se produire et à gagner les régions élevées de l'atmosphère. L'évaporation se trouve doublée et même au-delà pendant les grands vents; à Paris, il s'en volatilise en moyenne par jour $0^{m},027$.

Sous notre climat, l'air n'est presque jamais saturé d'humidité. Dans l'état ordinaire, il renferme seulement la moitié de ce qu'il peut porter avec lui. L'air le plus sec en apparence en est imprégné d'un sixième, et celui des Alpes, d'un quart. A Londres, au contraire, l'air est à peu près saturé de vapeur aqueuse.

Plus le rayonnement solaire est intense, plus l'air est chargé d'humidité; pendant l'été, cette humidité est, en moyenne, huit fois plus considérable qu'en hiver; aussi les vents du midi en apportent-ils toujours plus que les vents du nord. On doit cependant en excepter certaines régions où l'air à une température élevée, ne trouvant pas sur le sol d'eau à dissoudre, est à peu près sec; tels sont les déserts de l'Afrique que balaye le *simoun*.

Sous la pression de $0^m,760$ et à la température de $0^o$, un mètre cube d'air peut contenir 4 litres 1/2 environ de vapeur d'eau; et à la température ordinaire, soit $15^o+0$, 11 litres 1/2. D'après Dalton, la quantité de vapeur d'eau, par rapport à l'air, s'élève aux 0,0142 environ de son volume.

La vapeur d'eau de l'atmosphère n'est jamais d'une pureté absolue : toujours elle est imprégnée, par entraînement plutôt que par volatilisation, de quelques matières organiques et inorganiques. Le meilleur exemple que nous puissions invoquer ici, nous est fourni par de Humboldt. Cet illustre savant a, en effet, annoncé que si on reste longtemps dans le voisinage de la cascade produite par la rivière du Rio-Vinagre ou Pusambio (Andes de Popayan), on sent un picotement dans les yeux, dû à la vapeur aqueuse imprégnée d'acides sulfurique et chlorhydrique.

# CHAPITRE VIII

## FORMES DIVERSES DE L'EAU LIQUIDE

### § 1er. — Nuages.

La vapeur aqueuse, dans les régions élevées plus sèches et plus froides, se dissémine, ou bien se convertit en eau liquide. Dans le premier cas, comme elle n'a aucun obstacle à vaincre

de la part de l'air, elle en remplit les vides, de la même manière qu'un liquide se sature d'un sel. Les courants aériens, en mélangeant toutes les parties, établissent partout un équilibre d'humidité qui peut persister pendant longtemps; mais si une cause quelconque vient à le troubler, comme un changement brusque dans la température par suite de la direction des vents contraires, la vapeur d'eau devient vésiculaire et, comme ses vésicules sont d'une ténuité extrême, elles restent suspendues dans l'espace par l'effet des courants ascendants qui les repoussent sans cesse du sol; ce sont les nuages.

Les nuages ne représentent qu'une faible partie de la vapeur d'eau disséminée d'une manière invisible dans l'air.

L'eau vésiculaire, ou nuages, n'est visible que lorsqu'elle est réunie sur une grande masse et sur une grande étendue; que les vésicules sont plus volumineuses et plus rapprochées de la terre. Dans ce cas, les plus ténues occupent la partie supérieure, et les plus grosses, la partie inférieure.

La hauteur à laquelle les amas de vésicules flottent dans l'atmosphère est très-variable. On estime cependant qu'elle ne dépasse pas 7 ou 8,000 mètres. Quant aux vésicules qui, plus lourdes et, partant, sont plus rapprochées de la terre, elles se résolvent en pluie et en eau solide ou neige, suivant l'état de la température.

Les nuages, qui s'abaissent, peuvent ne pas donner lieu à la pluie ou à la neige. Les vésicules aqueuses, traversant des couches d'air plus chaudes, se dispersent et retournent dans l'atmosphère à l'état de vapeur.

Mais les nuages ne se composent pas toujours, et en totalité, de vésicules aqueuses. Quelquefois on voit flotter dans l'atmosphère, à la manière des corpuscules ordinaires, des aiguilles très-minces, brillantes, constituées par de l'eau solide ou neige. Elles se produisent de préférence l'hiver et sont entraînées par les courants aériens, ou bien se résolvent en vapeur dès qu'elles viennent à rencontrer des courants plus chauds.

Les trombes terrestres et marines sont des amas de nuages qui, sous l'influence de l'électricité atmosphérique, se résolvent en eau sous la forme de colonne.

## § II. — Brouillards.

Les brouillards ou brumes sont, comme les nuages, des amas d'eau vésiculaire ou liquide, mais qu'il est important de distinguer. En effet, tandis que les nuages résultent du passage de la vapeur d'eau à l'état vésiculaire dans les régions élevées de l'atmosphère, les brouillards se forment toujours dans les parties les plus rapprochées de la terre; aussi quelques physiciens ont-ils soutenu que ces derniers n'étaient que des nuages plus lourds et plus rapprochés du sol.

Pendant l'évaporation incessante qui se produit à la surface du sol, une partie de la vapeur d'eau en contact avec l'air froid, passe à l'état de vésicules, généralement plus volumineuses que celles qui composent les nuages [1]. Celles-ci restent suspendues ou circulent lentement dans les régions inférieures, jusqu'à ce qu'elles se dissipent par les rayons solaires ou qu'elles retombent sur la terre. Dans cette dernière condition, elles donnent lieu au serein sous l'aspect d'une pluie très-fine. Nous verrons plus loin les brouillards éprouvant un refroidissement subit se convertir en givre.

Les brouillards se forment lorsque l'air est calme, aussi bien l'hiver que l'été, le soir et le matin, surtout au-dessus des grands amas d'eau stagnante et courante, enfin dans les vallons, les vallées et les gorges des montagnes. Ils doivent leur origine à la différence de température qui existe entre l'air et l'eau elle-même; aussi, dès que les rayons solaires rétablissent

1. M. Kaemtz a trouvé qu'en moyenne les vésicules des brouillards avaient un diamètre de 0mm,0224; mais ce diamètre varie dans les différentes saisons et paraît plus petit en été, ainsi que ce physicien l'indique dans le tableau suivant:

DIAMÈTRES DES VÉSICULES DU BROUILLARD DANS LES DIFFÉRENTS MOIS DE L'ANNÉE.

| | Millimètres. | | Millimètres. |
|---|---|---|---|
| Janvier | 0.02752 | Juillet | 0.01695 |
| Février | 0.03498 | Août | 0.01402 |
| Mars | 0.01997 | Septembre | 0.02244 |
| Avril | 0.01917 | Octobre | 0.02039 |
| Mai | 0.01560 | Novembre | 0.02451 |
| Juin | 0.01798 | Décembre | 0.03490 |

l'équilibre entre l'air et le sol, les brouillards se disséminent et passent à l'état de vapeur, entraînée ensuite dans les régions célestes par les vents. L'air, toujours saturé de vapeur d'eau, en contact avec le sol plus froid, abandonne son humidité à l'état de vésicules, et cela en quantité proportionnée à la température de la terre, au degré de saturation, à la tranquillité des couches atmosphériques inférieures, et enfin à l'étendue de la masse d'eau qu'elles recouvrent. On ne saurait mieux comparer la production des brouillards qu'à de l'eau amenée au degré de l'ébullition; la vapeur qui se dégage devient vésiculaire, visible et se condense sur les corps plus froids qu'elle rencontre.

D'après les expériences de M. Boussingault, l'eau des brouillards contient la quantité d'ammoniaque suivante :

| | Eau en millimètres. | Eau reçue Litres. | Ammoniaque dans un litre d'eau. milligr. | |
|---|---|---|---|---|
| Du 26 au 27 octobre, brouillard épais.... | 0,35 | 1,7 | 5 | 28 |
| Du 27 au 28 octobre, brouill. pend. la nuit. | 0,07 | 0,4 | 7 | 21 |
| Du 4 novembre, brouillard pendant le jour. | 0,26 | 1,3 | 5 | 13 |
| Du 6 au 7 nov., brouillard pendant le jour. | 0,53 | 1,6 | 2 | 56 |
| Du 7 novembre, brouillard pendant la nuit. | 0,33 | 1,6 | 3 | 80 |
| Du 8 novembre, brouill. dans la matinée. | 0,24 | 1,2 | 4 | 56 |
| Du 14 au 16 novembre. . . . . | 0,50 | 2,5 | 4 | 71 |

M. Boussingault a encore déterminé la quantité d'ammoniaque et d'acide nitrique contenus dans l'eau des brouillards, et il a vu que cette dernière était plus chargée d'ammoniaque que l'eau de pluie. Des brouillards remarquables par leur opacité, leur odeur et par leur persistance étaient imprégnés depuis 50 jusqu'à 138 milligrammes d'ammoniaque. Les brouillards épais paraissent aussi très-riches en acide nitrique, puisque, d'après le même observateur, un litre d'eau, recueillie à Paris, ne contenait pas moins de $10^{mg}$, 11 d'acide nitrique, équivalent à $13^{mg}$, 3 de nitrate d'ammoniaque. Tout le monde sait que pour constater l'acidité des brouillards si épais de la ville de Londres, Darcet attachait à son chapeau une cocarde de papier bleu de tournesol; puis il vaquait à ses affaires dans la cité; lorsqu'il rentrait chez lui la cocarde était toujours rouge.

Lorsque les brouillards sont très-épais, ils occasionnent, pour

la respiration, un état de gêne qui est encore aggravé par une odeur spéciale qu'ils répandent parfois. L'attention des chimistes a été depuis longtemps attirée sur la nature des substances qui peuvent ainsi communiquer à ces masses d'eau vésiculaire une odeur désagréable, ce qui leur a valu le nom de brouillards puants; mais les résultats obtenus jusqu'à ce jour sont loin d'être concluants. A Paris, les brouillards possèdent, à certaines époques, une saveur âcre, une odeur prononcée de bitume dans laquelle on a cru percevoir l'odeur propre aux composés oxygénés de l'azote. A en juger par ce qui se passe dans le voisinage des marais, les brouillards ont sans doute soustrait aux eaux stagnantes quelques-uns de leurs principes en voie de décomposition que les vents transportent au loin et en rasant la surface de la terre. D'après le docteur Payn [1], les cas nombreux de fièvre que l'on observe parmi les habitants de la plaine de la Mitidja ont pour cause les brouillards saturés de miasmes et de vapeurs fournies par les nombreux cours d'eau fangeux qui traversent cette localité.

### § III. — Serein.

Quant au serein, qui apparaît toujours peu d'instants après le coucher de soleil, en été ou dans le commencement de l'automne et à la fin des journées chaudes, il se forme par le rayonnement et la condensation subséquente d'un léger voile de vapeur vésiculaire répandu dans les couches élevées de l'atmosphère, de manière à ne pas altérer considérablement la teinte azurée du ciel. (Melloni.)

« Il y a tout lieu de croire, dit M. Ch. Martins, que l'air est alors saturé d'humidité jusqu'à une certaine élévation, et que la portion supérieure de cette vapeur diaphane se transforme, à cause du froid qui domine dans les hautes régions de l'air, en vapeur vésiculaire. Ces vésicules, assez rares et assez uniformément répandues pour ne produire qu'une légère teinte de blanc qui ne change pas notablement la couleur propre de l'atmosphère, perdraient donc, avec les derniers rayons du soleil couchant, la chaleur qui répare les pertes dues à leur

1. *Gazette médicale de l'Algérie*, 1858, p. 78.

rayonnement vers l'espace; il y aurait abaissement de température et formation de petites gouttes qui, traversant dans leur chute les couches inférieures d'une atmosphère saturée d'humidité, ne pourraient subir qu'un faible degré d'évaporation, et arriveraient ainsi jusqu'à la surface de la terre [1]. »

## § IV. — Rosée.

La rosée est le passage direct de la vapeur d'eau en eau liquide fragmentaire.

La théorie de la formation de la rosée s'explique parfaitement de la manière suivante : une carafe pleine d'eau très-froide ou de glace, exposée dans un air plus chaud, et par conséquent saturé de vapeur aqueuse, se recouvre immédiatement d'une couche d'eau; l'effet se prolonge jusqu'à ce que les parois extérieures du vase soient ramenées à la température de l'air ambiant.

Ce changement d'état de l'eau a lieu toutes les fois que la terre est refroidie dans une certaine étendue par le rayonnement, et que le ciel est calme et serein. Si la croûte solide du globe est au-dessous de zéro, la vapeur aqueuse se concrète et donne la gelée blanche, comme nous le verrons ailleurs. Si l'atmosphère est impressionnée par les vents, la rosée ne se forme pas, parce que l'air communique au sol, à mesure qu'il se refroidit, une partie de son calorique, et ne permet pas à l'eau en vapeur de se précipiter à l'état liquide.

La rosée provient-elle de la terre ou de l'air, ou bien se forme-t-elle par la vapeur élastique, invisible, répandue dans l'espace qui environne les corps? Tels sont les problèmes que Wels s'est efforcé de résoudre de la manière la plus ingénieuse et qui ont fait l'objet de communications importantes de la part de Melloni [2].

Ce dernier physicien admet que « la rosée est la conséquence d'une série d'actions et de réactions entre le froid dû au rayonnement des plantes et le froid transmis à l'air environnant. L'herbe se refroidit peu au-dessous de la température de l'air; mais elle lui communique bien vite une portion du froid ac-

1. Ch. Martins, *Annales de chimie et de physique*, 1848, t. XXII, p. 495.
2. Melloni, *Annales de chimie et de physique*, 1848, t. XXII, p. 485.

quis; et comme la différence de température entre le corps qui rayonne et le milieu ambiant est indépendante de la valeur absolue de la température régnante, l'herbe entourée d'air plus froid abaisse davantage sa température et communique un nouveau degré de froid à l'air, qui réagit à son tour sur l'herbe et l'oblige à acquérir une température encore plus basse, et ainsi de suite. En attendant, le milieu perd son état d'équilibre et contracte une espèce de circulation dans le sens vertical, à cause du mouvement descendant des parties condensées par le froid des feuilles supérieures et du mouvement ascendant des parties qui ont touché la surface terrestre. Or, le refroidissement graduel et le contact du sol tendent évidemment à augmenter l'humidité de la couche d'air, et l'amènent ainsi peu à peu vers le point de saturation. Alors le faible degré de froid produit directement par la radiation des corps suffit pour condenser la vapeur contenue dans l'air qui l'environne, et comme les causes qui donnent lieu au mouvement circulatoire et à l'humidité de l'air persistent pendant toute la durée de la nuit, la quantité d'eau déposée sur les feuilles augmente indéfiniment. »

C'est toujours au printemps et à l'automne, pendant la nuit et non le matin et le soir, que la rosée se produit; plus les couches inférieures de l'air sont saturées d'humidité, plus elle est abondante : ainsi, sur les côtes et sur les bords des grands cours d'eau, là où le rayonnement nocturne est le plus intense, le sol se couvre toujours d'une couche épaisse de rosée jusqu'au moment où les rayonnements lumineux et solaires viennent y mettre obstacle et disséminer dans l'espace, à l'état de vapeur, celle qui existe.

La rosée se dépose en plus grande abondance en rase campagne que dans les localités plantées d'arbres et dans l'intérieur des villes. Les arbres, comme les maisons, mettent un obstacle au calorique rayonnant. Wels a mis ce fait hors de doute de la manière suivante : deux flocons de laine, de volume parfaitement identique, ont été placés, le premier à l'air libre, le second dans un cylindre ouvert et posé verticalement. Il vit alors que la laine qui recevait la vapeur aqueuse de tous les côtés était plus imprégnée de rosée que celle qui avait été mise dans le cylindre.

Il est assez digne de remarque que la vapeur aqueuse ne se précipite pas en rosée sur tous les corps solides indistinctement. En cela elle diffère beaucoup de l'eau vésiculaire ou brouillard qui imprime son cachet sur toutes les substances qu'elle touche. D'après Melloni [1], les différences de rosée sur les corps proviennent toutes, ou de leurs divers degrés de pouvoir émissif, ou de leur diverse exposition par rapport à la voûte céleste, ou de l'état hygrométrique de l'espace environnant, ou des obstacles plus ou moins grands qui retardent la descente de l'air et favorisent ainsi plus ou moins sa réaction frigorifique, ou enfin du voisinage du sol qui permet le retour de l'air sur les substances rayonnantes et donne lieu à cette circulation aérienne, d'où résultent le refroidissement graduel et l'augmentation successive de l'humidité dans la couche inférieure de l'atmosphère.

La rosée se dépose de préférence sur les plantes, parce que leur pouvoir rayonnant est plus grand, puis sur la terre arable ; davantage sur le sable que sur le terrain imperméable, et plus sur des copeaux que sur des morceaux de bois. On a aussi cherché à expliquer ces phénomènes en disant que tous les corps de la nature n'avaient pas la même attraction sur la rosée. Cette attraction, si attraction il y a, et que l'on serait plutôt tenté de reporter à la porosité, est évidemment sous la dépendance du pouvoir conducteur du calorique ; on observe, en effet, que les corps les plus conducteurs sont précisément ceux qui condensent le moins de rosée. Tel est le cas du verre comparé aux métaux.

Bonsdorff a encore soutenu que les métaux chargés d'électricité négative étaient toujours mouillés lorsqu'on les exposait la nuit à l'action de la vapeur d'eau, tandis que les métaux chargés d'électricité positive restaient constamment secs. Tel est le cas de deux plaques de cuivre et de zinc soudées entre elles; la première condense la vapeur aqueuse, tandis que la seconde reste sèche.

Formée dans l'atmosphère comme la pluie, la rosée possède toutes les propriétés de celle-ci et contient les mêmes substances minérales et organiques, principalement du nitrate d'ammoniaque. On a cependant remarqué qu'elle était chargée

1. Melloni, Loc. cit.

d'une quantité un peu plus forte d'acide carbonique, que l'on doit attribuer à la basse température à laquelle elle se forme, ensuite à ce que le gaz carbonique se rencontre plus abondamment dans les couches inférieures que dans les couches supérieures de l'atmosphère, et enfin qu'elle était plus riche en matières organiques que l'eau de pluie.

L'analyse de l'eau de rosée n'a pas encore été entreprise d'une manière complète. M. Meyrac a trouvé que celle qui a été recueillie après les beaux jours ne précipite pas par le nitrate d'argent; mais après plusieurs jours de pluie elle donne un précipité de chlorure d'argent, toujours moins volumineux qu'avec l'eau de pluie qui contient le plus de chlorure.

D'après les expériences de M. Boussingault, la rosée serait imprégnée d'ammoniaque et d'acide nitrique dans la même proportion que les brouillards.

Le dosage de l'ammoniaque a donné à ce chimiste les nombres suivants :

| | Eau en millim. | Eau reçue Litres. | Ammoniaque par litre. Milligr. |
|---|---|---|---|
| Nuit du 18 au 19 août. . . . . | 0,25 | 1,25 | 3,14 |
| — du 9 au 10 septembre . . . . . | 0,16 | 0,08 | 6,20 |
| — du 11 au 12 septembre. . . . . | 0,18 | 0,09 | 6,20 |
| — du 21 au 22 septembre . . . . . | 0,20 | 1,00 | 6,20 |
| Après un jour pluvieux, 24-25 septembre. | 0,33 | 1,06 | 1,02 |
| Nuit du 27 au 28 septembre. . . . . | 0.18 | 0,09 | 6,20 |

Le dosage de l'acide nitrique a donné :

| | Acide nitrique dans un litre d'eau Milligr. | | Milligr. |
|---|---|---|---|
| Rosée du 16 septembre 1857. . . . . | 0,12 | | |
| — du 18 au 28 septembre. . . . . | 0,07 | à | 0,27 |
| — du 1er au 28 octobre . . . . . | 0,05 | à | 1,12 |
| — du 5 au 9 novembre. . . . . | 0,43 | à | 0,68 |

Quelques physiciens ont cherché à apprécier la quantité de rosée qui se forme à certaines époques de l'année : pour cela ils se sont servis d'un appareil particulier, le *drosomètre*, dans lequel l'eau est évaluée en volume. On peut encore employer la méthode des pesées, qui donne des résultats tout aussi satisfaisants. Pour cela, on se sert de substances très-avides d'humidité (acide sulfurique, chlorure de calcium). L'augmenta-

tion de poids après l'expérience indique, sauf la petite quantité de vapeur d'eau ambiante, la quantité d'eau condensée. Wels s'est servi dans le même but de flocons de laine du poids de 5 décigrammes. D'après Dalton, la rosée qui tombe annuellement à Manchester s'élève environ à 5 pouces (mesure anglaise).

### § V. — Pluie.

Lorsque par suite des courants divers qui s'établissent incessamment dans les régions élevées de l'atmosphère, les vésicules aqueuses ou les nuages viennent à se réunir en grande masse, il se produit la pluie si la température est supérieure à 0°, et de l'eau solide si au contraire la température est au-dessous de ce point.

La pluie reconnaît pour origine la volatilisation permanente de l'eau répandue à la surface du sol : on estime qu'à la température ordinaire et pendant vingt-quatre heures, une masse d'eau douce ou salée, abandonne spontanément à l'air 1 millimètre de sa hauteur; la mer, par exemple, perdrait 1,000 mètres cubes d'eau par chaque kilomètre carré.

Le volume des gouttes d'eau qui, par leur ensemble, constituent la pluie, est très-variable et dépend tout à la fois de l'état de l'atmosphère, de la hauteur où, ayant acquis une certaine densité, elles commencent à se précipiter, et de l'intensité des vents. Les gouttes les plus ténues, qui forment ce qu'on appelle communément la pluie fine ou la *Bruine*, proviennent des régions les plus rapprochées de la terre; mais lorsque les couches atmosphériques sont saturées d'humidité, et dans une grande étendue, les gouttes d'eau, d'abord peu volumineuses, s'accroissent insensiblement pendant leur chute et se précipitent sur le sol avec d'autant plus de rapidité qu'elles sont plus grosses; telle est la pluie *battante* ou l'averse.

Il arrive souvent que les gouttes d'eau, pendant leur mouvement descendant, traversant des couches atmosphériques plus sèches et plus chaudes, se vaporisent partiellement, quelquefois même finissent par disparaître tout à fait. C'est ce qui explique pourquoi il ne pleut pas toujours lorsque l'horizon est très-nuageux, et qu'il pleut sur le sommet ou le versant

des montagnes très-élevées, tandis qu'au pied de ces mêmes montagnes on a un temps couvert seulement. Il nous reste encore à parler des larges gouttes d'eau que l'on voit tomber du ciel pendant l'été et à la suite d'une forte insolation. On a émis, à cet égard, plusieurs hypothèses, qui n'ont peut-être pas rendu un compte fidèle des faits. Nous croyons, avec quelques auteurs, que les gouttes d'eau n'ont pu acquérir ce volume que par la raréfaction de l'air qui met obstacle à la réunion des gouttes plus petites entre elles. Ce qui donne quelque créance à cette théorie, c'est que, vers la fin des orages de cette nature, la température de l'air ayant diminué, et avec elle la raréfaction de l'air, les gouttes ont subi également une grande diminution dans leur volume.

Dans l'intérieur des terres, la quantité de pluie qui tombe est sous la dépendance de la direction des vents. Toutes les fois, en effet, que les vents, après avoir balayé la surface des mers, se dirigent vers la terre, les pluies qui en résultent sont longues et abondantes. Prenons comme exemple la France, dont une partie seulement est baignée par les mers. Les vents qui viennent de l'ouest ou de l'Océan amènent toujours des pluies plus fortes que celles qui viennent du sud ou de la Méditerranée; les vents du nord et de l'est, qui n'ont, au contraire, balayé que des terres, si l'on en excepte les rivières, les fleuves, les lacs et les étangs, produisent moins souvent la pluie.

La quantité d'eau qui tombe journellement sur les différentes parties du globe n'est pas la même à toutes les époques de l'année. Dans les climats chauds et tempérés, les pluies d'été sont plus abondantes que celles d'hiver, mais ces dernières l'emportent sur les premières par leur fréquence; d'où il résulte que la terre, vers les pôles, reçoit une plus grande quantité d'eau, soit liquide, soit solide, que sous les tropiques. L'abondance des pluies dans la zone torride et dans les régions tempérées s'explique d'elle-même, lorsqu'on sait que plus la température est élevée, plus l'atmosphère contient de vapeur d'eau. Mais cette règle souffre quelques exceptions; ainsi M. Boussingault raconte que presque sous la ligne équinoxiale, à Payta, la pluie est un événement, et à l'époque où il visitait cette contrée, il y avait dix-huit ans que l'on

n'avait pas vu une averse. On a calculé que sous notre latitude, l'atmosphère était six fois plus chargée de vapeur d'eau en été qu'en hiver, et cependant, si on tient compte, non des époques, mais des jours, on trouve que pendant l'hiver il tombe une plus grande quantité d'eau. Ce résultat est dû à ce que pendant l'été, l'eau vésiculaire étant à une température élevée et dans un milieu raréfié, reste suspendue dans l'espace, tandis que pendant l'hiver, la raréfaction et la température ayant diminué, les vésicules se réunissent et se précipitent sur le sol suivant la densité qu'elles ont acquise.

La pluie n'est pas forcément précédée de nuages : plusieurs voyageurs ont constaté qu'en Turquie, et à l'île Maurice, par exemple, on voyait souvent une pluie fine tomber pendant la saison des vents de sud-est, et alors que l'on ne découvrait aucun nuage à l'horizon; dans cette circonstance, la vapeur aqueuse se transforme en eau liquide sans passer par l'état vésiculaire. Si le temps est froid et le ciel serein, on voit souvent de petits flocons de neige disséminés dans l'air et qui réfléchissent les rayons du soleil.

La hauteur de pluie croît avec l'altitude; c'est là une loi qui, tout en souffrant de très-nombreuses exceptions, mérite cependant d'être généralisée. On sait, en effet, qu'à un moment donné il pleut plus dans les vallées que dans les plaines avoisinantes : MM. Fournié et Renou expliquent ce phénomène en comparant les gouttes de pluie disséminées dans l'espace aux substances lourdes que charrient les eaux courantes. « Tout ce qui tend à ralentir la vitesse de l'eau favorise le dépôt de ces matières; tout ce qui diminue la vitesse du vent, le calme relatif que produit dans l'atmosphère un cap qui traverse une vallée, l'épanouissement d'une vallée à la suite d'un défilé étroit, etc., détermine la chute d'une plus grande quantité de pluie. » Mais M. Belgrand attribue plutôt ce phénomène à ce que les masses d'air en mouvement suivent, comme les liquides en se déplaçant, les chemins où elles trouvent le moins de résistance, le moins de frottement, c'est-à-dire les lignes de thalweg [1].

1. Belgrand, *la Seine, études hydrologiques*, 1873, pages 56 et 58.

Voici la proportion approximative de pluie tombée chaque année sur divers points du globe :

| | |
|---|---|
| A Londres | 0m,546 |
| A Paris | 0, 564 |
| A Bordeaux | 0, 650 |
| A Bruxelles | 0, 715 |
| A Madère | 0, 767 |
| A Rome | 0, 784 |
| A Florence | 0, 915 |
| A La Havane | 2, 32 |
| A Saint-Domingue | 2, 73 |
| A L'Himalaya | 17, 00 |

On a calculé que si l'évaporation ambiante et les infiltrations souterraines ne desséchaient pas le sol, la quantité d'eau de pluie tombée annuellement formerait à la surface du globe une couche de 50 centimètres environ.

On s'accorde généralement à dire qu'en Europe il pleut plus le jour que la nuit; c'est le contraire qui arrive dans les régions équinoxiales. M. Boussingault est arrivé aux résultats suivants, dans les environs de Marmato :

*Pluie en centimètres.* (Année 1827.)

| | Le jour. | La nuit. | Pluie totale. |
|---|---|---|---|
| Octobre | 3,4 | 15,1 | 18,5 |
| Novembre | 1,8 | 20,8 | 22,6 |
| Décembre | 0,2 | 15,9 | 16,1 |

M. Quetelet[1] a recherché si, pendant la saison d'hiver, la chute de la pluie pouvait avoir quelque influence sur la température normale de l'air; et, en tout cas, si cette influence restait la même pendant le cours d'une année. Les expériences de ce savant, exécutées à Bruxelles pendant trois séries d'années successives lui ont montré que, pendant l'hiver, la pluie élève la température normale de deux degrés ; elle l'abaisse, au contraire, de plus d'un demi-degré au printemps. L'abaissement subsiste encore, bien qu'un peu moindre, en été; puis la température normale est encore dépassée d'un demi-degré en automne : l'effet général produit sur l'année entière une élévation de 0° 43 au-dessus de la température ordinaire.

1. Ad. Quetelet. *Météorologie de la Belgique comparée à celle du globe.* Bruxelles. — Paris, 1867, p. 165.

Les appareils employés à déterminer la quantité d'eau qui tombe sur un point donné, portent indifféremment les noms *d'udomètres* et de *pluviomètres*. Ils se composent de tubes ou d'éprouvettes gradués en centimètres, munis à leur partie supérieure d'un large entonnoir et terminés à leur partie inférieure, par une vis servant à écouler l'eau, lorsque l'observation est achevée. Tel est l'appareil de M. Babinet. M. Hervé-Mangon a fait connaître un autre pluviomètre, dit *totaliseur* (fig. 11), un peu plus compliqué, mais d'une exactitude plus rigoureuse, en ce qu'il permet le contrôle [1].

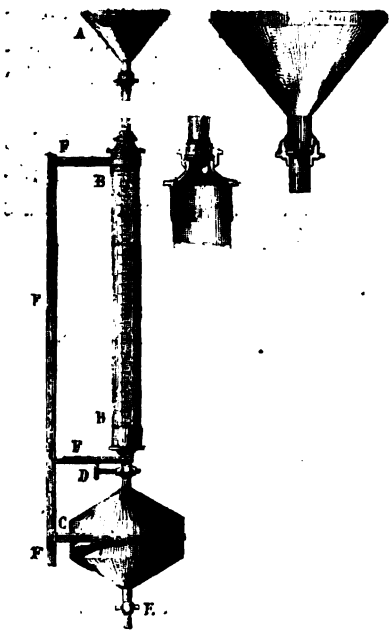


Fig. 11.

Cet appareil se compose d'un entonnoir en zinc A qui se visse sur un tube gradué BB. Celui-ci est muni à sa partie inférieure, d'une vis D servant à faire écouler l'eau dans le réservoir C. Les supports FFFF servent à maintenir ensemble toutes les parties de l'appareil que l'on fixe sur une muraille quelconque.

Le robinet D étant fermé, l'eau reçue par l'entonnoir A s'accumule dans le tube gradué en quarts de millimètres, ce qui indique la hauteur de la couche d'eau tombée. L'agent chargé des observations inscrit chaque jour le résultat de sa lecture et, aussitôt après son observation, il fait tomber l'eau du tube gradué dans le réservoir C en ouvrant le robinet D. Cette eau peut être recueillie dans une éprouvette et mesurée de nouveau par le moyen de la vis E.

Le nombre de centilitres d'eau ainsi recueillie, exprime en

1. Hervé-Mangon, *Dictionnaire des arts et manufactures* de Laboulaye, art. AGRICULTURE.

quarts de millimètres la hauteur de la couche d'eau tombée dans l'intervalle considéré, hauteur qui doit se trouver sensiblement égale à la somme des hauteurs inscrites dans la même période par l'agent chargé des observations journalières.

Un pluviomètre ne peut jamais fournir des indications comparables sur tous les points où ont lieu les observations. D'après M. Belgrand [1], les toitures déterminent des remous et des tourbillonnements de vents qui emportent une partie des gouttes de pluie, de telle sorte qu'on reçoit moins d'eau dans un pluviomètre ainsi placé, que dans un lieu découvert comme une cour ou un jardin. Citons comme exemple les pluviomètres de l'Observatoire de Paris, qui, posés l'un sur la terrasse et l'autre dans la cour de cet établissement, ont accusé dans le même temps des nombres assez éloignés : ainsi de 1817 à 1827, tandis que le pluviomètre de la cour marquait en moyenne 57 centimètres cubes d'eau, celui de la terrasse, élevé de 27 mètres au-dessus du précédent, ne marquait que 50 centimètres cubes. La différence n'a pas lieu de surprendre, lorsqu'on sait que plus les gouttes d'eau traversent des couches d'air saturé d'humidité, plus elles augmentent de volume; dans cette condition, la quantité d'eau qui tombe sur le sol est donc plus considérable dans les régions basses que dans les régions un peu plus élevées.

L'examen chimique de l'eau de pluie, négligé pendant longtemps, a été l'objet de recherches très-intéressantes dans le cours de ces dernières années. On sait que c'est en voulant démontrer que pendant les temps d'orages et sous l'influence de l'électricité les principes constituants de l'air étaient capables de se combiner, que Cavendish est arrivé à prouver l'existence de l'acide nitrique dans les pluies d'orages. Quoique niée par M. Martin, au sujet d'un violent orage qui éclata sur Marseille dans la matinée du 27 mai 1854, la présence de l'acide nitrique ou mieux du nitrate d'ammoniaque, dans l'eau de pluie et même dans la neige, ne reste pas moins un fait acquis à la science, surtout depuis la découverte de l'ozone dont le pouvoir oxydant est si énergique, et enfin depuis les beaux travaux de MM. Boussingault, Barral et Bineau.

1. Belgrand, *la Seine, Etudes hydrologiques*, Paris, 1873, p. 150.

Formées dans un milieu composé d'oxygène et d'azote, les eaux de pluie, quelle que soit leur provenance, contiennent toujours de ces gaz en dissolution. M. Péligot a montré qu'un litre d'eau donnait par l'ébullition, dans un appareil qui sera décrit dans un autre chapitre, 23 centimètres cubes de gaz composé ainsi :

| | |
|---|---|
| Azote. . . . . | 68 |
| Oxygène . . . . . | 32 |
| Acide carbonique. . . . | 2,4 |

Le gaz carbonique existe en proportion plus grande dans les eaux de pluie que dans les eaux de rivières et de sources; mais ce résultat n'a pas lieu de surprendre lorsqu'on sait que les premières se sont formées à une température peu élevée, ce qui a augmenté son pouvoir dissolvant, et que toutes leurs molécules ont été en contact avec l'acide carbonique ambiant.

Les recherches de MM. Boussingault, Barral et Bineau ont mis hors de doute la présence de l'acide nitrique et de l'ammoniaque dans les eaux de pluie, en quantité variable, suivant la saison et suivant les localités où elles sont tombées. Le premier de ces savants a trouvé qu'un litre d'eau contient en acide nitrique :

| | |
|---|---|
| 16 juillet 1857. . . . . | 6,23 |
| 9 octobre. . . . . | 5,48 |
| 25 septembre . . . . . | 3,74 |
| 14 août 1856. . . . . | 3,43 |

acide combiné sans aucun doute avec l'ammoniaque. Pour plusieurs expérimentateurs, les eaux pluviales renfermeraient à peu près les mêmes principes minéraux, mais à dose infiniment moindre que les eaux douces de sources et de rivières ; Bergmann, ainsi que nous aurons occasion de le redire ailleurs, y a trouvé de la chaux, qu'il suppose combinée avec les acides nitrique et chlorhydrique. Suivant Dalton, les eaux de pluies qui ont pris naissance au voisinage de la mer seraient imprégnées d'une petite quantité de chlorure de sodium. Pour M. Chatin, l'iode ferait constamment partie de ces eaux : ainsi 1 mètre cube serait chargé de $0^{gr},00002$ à $0^{gr},00005$ de ce métalloïde. Enfin M. Eug. Marchand y a annoncé l'existence de

l'iode, du brome, de l'acide sulfhydrique et de plusieurs sels alcalins et terreux [1].

Les eaux de pluie, surtout celles qui tombent dans le premier moment d'un orage, entraînent toujours avec elles des matières organiques qui, à l'état de corpuscules très-ténus, restent suspendues dans l'atmosphère et sont soumises au gré des vents jusqu'au moment où la pluie les entraîne sur la terre. Si, en effet, on fait concentrer ces eaux jusqu'à siccité dans une capsule de platine, on remarque que le résidu possède une teinte jaune brunâtre et répand une odeur de matière organique ammoniacale : après une pluie continue, elles sont plus pures. C'est à la présence de ces matières, ainsi que nous le verrons tout à l'heure, que les eaux des citernes doivent leur odeur désagréable pendant les mois les plus chauds de l'année et de n'être plus potables.

La quantité de matières minérales ou organiques que les eaux de pluie contiennent dépend surtout du voisinage de la mer, de la direction des vents et des agglomérations. Ainsi, M. Filhol a signalé des différences très-sensibles dans la composition de l'eau de pluie tombée au centre de la ville de Toulouse et à la campagne. M. Barral a également démontré que la pluie recueillie à l'Observatoire de Paris fournissait 0 gr,0223 de résidu solide par litre, tandis que celle de l'udomètre de Brunoy, n'en donnait que 0 gr,0078, résultats qui ont été confirmés depuis par M. Bobierre avec des eaux de pluie recueillies à Nantes. Ce dernier chimiste a montré en outre qu'à l'altitude de 7 mètres, l'eau de pluie renfermait à Nantes 0gr,108 de résidu, tandis qu'à l'altitude de 47 mètres cette proportion n'était que de 0,094.

En général, les eaux pluviales qui ont balayé l'atmosphère des villes sont beaucoup plus impures que celle des campagnes. L'analyse microscopique décèle dans les premières des corpuscules charbonneux, des débris de végétaux, tels que des fragments de paille, des enveloppes corticales, des germes divers ; des poils, du coton, de la laine, de la soie ; des particules micacées.

Il résulte de ces remarques qu'un très-grand nombre d'eaux

1. Eug. Marchand, *Des Eaux potables* (Mémoires de l'Académie de médecine ; Paris, 1855).

douces courantes ou de sources sont plus pures que certaines eaux pluviales ; ainsi M. Robinet a constaté que de l'eau pluviale recueillie au mois de novembre 1863, à Nantes, marquait 7,05 et après de forts vents du sud-ouest 9,0 à l'hydrotimètre, tandis qu'à Paris la moyenne des degrés hydrotimétriques des eaux de pluie essayées par ce chimiste a été de 3,27.

Une analyse qualitative d'eau de pluie recueillie le 30 avril 1858 dans l'intérieur de Paris nous a donné les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Saveur | Légèrement fade. |
| Couleur | Légèrement trouble. |
| Papier bleu de tournesol | Réaction nulle. |
| Ammoniaque | Idem. |
| Eau de chaux | Trouble à peine sensible. |
| Nitrate d'argent | Réaction nulle. |
| Chlorure de baryum | Trouble à peine appréciable. |
| Nitrate de plomb | Trouble sensible. |
| Oxalate d'ammoniaque | Idem. |
| Chlorure d'or | Rien dans le premier moment. Après plusieurs heures, le liquide a pris un très-léger reflet violacé. |

La détermination pondérable des matières minérales qui peuvent exister dans l'eau de pluie, constitue l'un des problèmes les plus délicats et les plus difficiles de l'analyse chimique. La proportion de ces matières est tellement minime, que c'est seulement en opérant avec un grand nombre de litres d'eau que l'on peut arriver à un résultat, et encore n'est-il pas complétement satisfaisant, en ce que, par la concentration du volume du liquide, on est exposé à perdre une portion de ces substances.

M. Barral a fait connaître la quantité des matières diverses qui entrent dans la composition de l'eau de pluie recueillie à Paris, depuis le mois de juillet jusqu'au mois de décembre 1851 (6 mois).

| | TERRASSE DE L'OBSERVATOIRE. | COUR DE L'OBSERVATOIRE. |
|---|---|---|
| | Par mètre cube. | Par mètre cube. |
| Azote | 6gr,397 | 7gr,939 |
| Ammoniaque | 3, 334 | 2, 769 |
| Acide nitrique | 14, 069 | 21, 800 |
| Chlore | 2, 801 | 1, 946 |
| Chaux | 6, 220 | 5, 397 |
| Magnésie | 2, 100 | 2, 300 |

*Eau de pluie versée à Paris sur 1 hectare en six mois (juillet à décembre) à la hauteur de la plate-forme de l'Observatoire.*

| | |
|---|---|
| Azote | 12k,323 |
| Ammoniaque | 4, 299 |
| Acide nitrique | 33, 840 |
| Chlore | 5, 910 |
| Chaux | 13, 114 |
| Magnésie | 4, 450 |

*Eau de pluie versée à Paris sur 1 hectare en cinq mois (août à décembre) à la hauteur de la cour de l'Observatoire.*

| | |
|---|---|
| Azote | 12k,323 |
| Ammoniaque | 4, 299 |
| Acide nitrique | 33, 840 |
| Chlore | 3, 019 |
| Chaux | 8, 398 |
| Magnésie | 3, 700 |

M. Eug. Marchand [1], de son côté, a fait l'analyse quantitative de l'eau de pluie tombée à Fécamp, et il y a reconnu beaucoup de sels qui existent normalement dans les eaux douces courantes, mais surtout le chlorure de sodium, le bicarbonate et le nitrate d'ammoniaque, des sulfates de soude et de chaux et de la matière organique animalisée, contenant du fer et du calcium.

M. Ad. Chatin a conclu de ses recherches [2] :

1° Que les chlorures qui abondent dans les eaux pluviales des contrées maritimes y sont, à Paris, en proportion plus grande que dans l'eau de la Seine, chaque fois que le vent souffle de la mer.

2° Que les sulfates existent dans la pluie en quantités notables; à Paris et dans la France centrale, les eaux de pluie, quoique fréquemment moins chargées de chlorures que les eaux de rivières, l'emportent généralement sur celles-ci par la proportion des sulfates.

3° Que les sels à base de chaux et de soude sont contenus dans les eaux de pluie en quantité très-appréciable.

4° Que les eaux pluviales se distinguent surtout en ce qu'elles

1. Eug. Marchand (de Fécamp), *des Eaux potables en général*. (Mémoires de l'Acad. de méd., 1855.)
2. Ad. Chatin, *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 1852, t. XXXIV.

renferment jusqu'à 0gr,05 par litre d'une matière organique azotée, qui peut se représenter dans sa composition par un mélange d'ulmate d'ammoniaque et d'acide ulmique : cette matière se trouve abondamment dans les couches inférieures de l'atmosphère (elle est en proportion moindre à Turin et sur les bords de la mer, qu'à Paris et en Maurienne), d'où elle se dépose avec le givre et la rosée, et peut être séparée par les lavages.

Pour M. Meyrac [1] : 1° L'eau de pluie tombe toujours plus ou moins chargée de chlorures, le maximum de chlorure de sodium a été trouvé de 0gr,02 par litre.

2° L'eau donne souvent cette quantité en automne, en hiver et dans les premiers jours du printemps.

3° Les eaux de pluie présentent toujours une réaction alcaline ; elles contiennent de l'iode, mais en quantité excessivement minime.

4° Le dégagement d'ammoniaque que donnent les eaux de pluie et de neige acidulées, concentrées et traitées par des alcalis, doit être attribué seulement aux nitrate et carbonate d'ammoniaque qu'elles contiennent, et même à l'ulmate d'ammoniaque dont M. Chatin y a signalé l'existence. Mais aucun de ces sels, acidifié par l'acide sulfurique et mis en contact avec des alcalis, ne dégage, avec l'ammoniaque, l'odeur empyreumatique, ainsi que cela s'observe pour les eaux de pluie et de neige, d'où M. Meyrac conclut que l'odeur de corne brûlée que donnent les eaux de pluie et de neige, acidulées par l'acide sulfurique et alcalisées est due à quelques principes organiques particuliers et non aux sels ammoniacaux.

Nous parlerons seulement pour mémoire des eaux de pluie colorées accidentellement de diverses manières et auxquelles on a donné les noms de *pluie de soufre*, *pluie de manne*, *pluie de cendres*, *pluie de sang*, etc. Ces hydro-météores, que la crédulité publique interprétait autrefois de la manière la plus émouvante, tiennent à ce que les gouttes d'eau, trouvant des matières organiques et inorganiques disséminées par les vents dans l'espace, les dissolvent et les entraînent avec elles sur le

1. Meyrac, *Comptes-rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1852, t. XXXIV, p. 455.

sol. Ainsi, les expériences de M. Baüer lui ont démontré que les pluies de sang étaient de l'eau contenant en suspension des champignons microscopiques du genre *uredo* (*uredo nivalis*). D'après l'opinion la plus accréditée, et on peut dire la plus certaine, les vents, en balayant le sol, soustraient des matières terreuses qui, en suspension dans l'eau pluviale, lui communiquent une teinte rouge ou jaunâtre. Ces pluies d'un nouveau genre ont été observées très-souvent en Italie, en Espagne et dans le midi de la France, et elles ont toujours pour origine le sable du Sahara qu'un vent impétueux amène jusque sur notre continent. M. Tarry qui a étudié ce phénomène avec beaucoup de soin a posé comme une règle invariable que les cyclones qui descendent de l'Europe vers l'Afrique éprouvent invariablement, dans les régions équatoriales, un *mouvement de recul* qui les fait revenir d'Afrique en Europe. Ce serait donc pendant ces tourbillons atmosphériques que l'air transporterait ces amas de poussière jusqu'aux parties les plus éloignées de leur point de départ.

## CHAPITRE IX

### SOURCES D'EAU DOUCE.

Les physiciens des trois derniers siècles ont émis les opinions les plus contradictoires et les plus opposées à celles qui ont cours maintenant dans la science sur l'origine des sources d'eau douce. Le plus grand nombre avait supposé que l'eau des mers, en filtrant dans toutes les parties intérieures et poreuses du globe, s'y dépouillait de la majeure partie des matières minérales qu'elle tient en dissolution, et que, exempte des lois de la pesanteur, elle descendait ou remontait à volonté. Seul contre eux tous, Bernard Palissy a soutenu que les sources provenaient des eaux atmosphériques; voici à cet égard comment il s'exprime :

*La cause pourquoy les eaux se trouvent tant ès sources qu'ès puits n'est autre qu'elles ont trouvé un fond de pierre ou de terre argileuse, laquelle peut tenir l'eau autant bien comme la pierre; et si quelqu'un cherche de l'eau dedans des terres sa-*

*bleuses, il n'en trouvera jamais, si ce n'est qu'il y ait au dessous de l'eau quelque terre argileuse, pierre ou ardoise, ou minéral qui retiennent les eaux de pluyes quand elles auront passé au travers les terres* [1].

Le temps s'est chargé du soin de confirmer l'opinion de Bernard Palissy, et pour ceux qui ont observé attentivement le rapport qui unit les eaux atmosphériques avec celles qui s'écoulent à la surface ou sous le sol, tous reconnaissent maintenant que les sources d'eau douce ont pour origine l'eau pluviale. Celle-ci, en effet, parvenue à sa destination, c'est-à-dire la terre, y pénètre jusqu'à des profondeurs variables, s'y accumule et produit les courants souterrains dont les ruisseaux nous offrent un exemple frappant.

Nous ne pouvons cependant passer sous silence certaines observations qui tiendraient à faire croire qu'à une certaine distance des côtes, les eaux des mers ont un accès direct avec les courants souterrains : ainsi, le puits artésien de Noyelle-sur-Mer (Somme) augmente ou diminue suivant que la marée est haute ou basse : Arago a signalé un fait tout semblable au sujet d'une fontaine jaillissante située près de la Tamise. Ce puits qui, à la marée basse, débitait 273 litres d'eau par minute, donnait, lorsque la mer était haute, 263 litres d'eau dans le même temps. Ces faits, restés inexpliqués jusqu'à ce jour, n'infirment en aucune manière l'opinion de Bernard Palissy. En effet, si les courants souterrains étaient alimentés par les eaux des mers, ils devraient être plus nombreux, et la quantité d'eau qu'ils déversent devrait être plus grande à une petite distance des côtes que dans l'intérieur des terres, et c'est le contraire qui a lieu. Ensuite, on ne comprendrait pas comment les eaux nous arrivent par les sources à peine chargées de quelques matières salines très-solubles (les bromures par exemple), que les eaux des mers tiennent en dissolution, et cela en proportion notable : or, la composition des eaux douces de source, comparée à celle de l'eau de mer, est trop différente pour supposer que les choses puissent se passer ainsi, même en admettant qu'à la suite de réactions spéciales, les

1. Bernard Palissy, *Œuvres complètes*, etc., avec des notes et une notice historique, par P. A. Cap. Paris, 1844.

sels marins se soient entièrement modifiés pendant leurs transports dans les cavités souterraines. D'une autre part, comment nier que les eaux de sources proviennent des eaux pluviales, lorsqu'on voit, à la suite des hivers ou des pluies continues, apparaître des sources véritables? Mariotte cite le fait suivant. Une cour pavée dans laquelle on avait accumulé des matériaux de démolitions, et qui avaient été soumis à de longues pluies d'hiver, laissa sourdre au printemps et à l'automne une source d'eau qui persista jusqu'à l'enlèvement des décombres. Ceux-ci avaient été en quelque sorte le réservoir des eaux pluviales, qui, ne pouvant s'infiltrer dans la cour, jaillissaient au dehors.

La corrélation des eaux courantes superficielles et des eaux courantes souterraines a fait supposer, qu'en général, chaque vallée géographique, et même chaque pli de terrain, avait son premier et son second lit d'écoulement, ou, en d'autres termes, son cours d'eau apparent (ruisseaux, rivières et fleuves), et son cours d'eau caché (sources). M. Delesse, dans ses beaux travaux sur les eaux du bassin de la Seine [1], a montré, en effet, que sous ce fleuve, il existait une abondante nappe d'eau qui traversait des couches de marne, et au dessous de celles-ci une autre nappe également inépuisable et circulant dans les formations d'argile plastique. Or, comme ces deux nappes se rencontrent sur les deux côtés de la Seine et que le thalweg de l'une et de l'autre, correspond à celui même du fleuve, il en résulte trois thalwegs ou trois fleuves superposés.

Les courants souterrains d'eaux douces, après avoir parcouru des distances parfois considérables, se font jour partout où ils trouvent un lieu propice. C'est à ce moment que leur eau prend le nom de *source* et, dans quelques localités, le nom de *fontaine*, quoiqu'il soit plus habituel de réserver ce dernier nom au bassin qui sert à l'eau provenant des sources.

Le volume d'eau que débitent les sources est très-variable, et est le plus souvent subordonné à l'état de l'atmosphère : ainsi, on remarque qu'après les pluies continues, le débit augmente d'une manière notable, mais l'eau qui en jaillit a perdu une partie de sa limpidité, partant, de ses propriétés, et cela par les matières terreuses que les eaux étrangères y ont apporté.

1. Delesse, *Carte géologique du département de la Seine*, Paris, 1866.

Tout le monde sait qu'à l'époque des pluies, les eaux des fontaines des villes sont souvent troubles et charrient du carbonate et du sulfate de chaux, de la silice, de l'argile, etc. Mais lorsque les eaux pluviales ont rejoint les courants souterrains, les sources reviennent à leur débit normal, et l'eau reprend sa limpidité ordinaire.

On observe que le débit des sources naturelles est d'autant plus abondant que les neiges ont séjourné plus longtemps sur le sol : la neige détrempe les terres plus que les pluies et d'une manière plus continue.

La composition du terrain où les sources se font jour a aussi une influence très-grande, et sur le débit, et sur la nature de l'eau. Toutes les fois qu'elles prennent naissance dans un terrain granitique, où les eaux pluviales ont un accès plus difficile, les sources sont moins sujettes aux variations d'augmentation et de diminution ; ensuite leurs eaux sont moins altérées dans leur constitution que celles qui sourdent à travers des terrains crétacés [1].

La terre ne s'échauffant ou ne se refroidissant qu'à une certaine distance de sa superficie, l'eau qui jaillit des sources, surtout celle qui ne reçoit pas directement l'action des eaux pluviales, conserve sa température, quelle que soit l'époque d l'année. Celle qui provient de nappes d'eau considérables perd, pendant son mouvement ascensionnel, une quantité de calorique qui se traduit seulement par un, deux ou trois dixièmes de degré, suivant son volume et le temps qu'elle a mis pour s'épancher au dehors.

Mais les sources alimentées par les eaux pluviales, et à une petite distance de la superficie du sol, déversent de l'eau dont la température n'est pas absolument invariable ; ce phénomène s'observe surtout dans celles qui cessent de couler à certaines époques de l'année, ou dont le débit n'est pas régulier.

Toutes ces considérations nous conduisent à poser en principe, que les eaux de sources des terrains siliceux sont de meilleure

1. Hippocrate attachait une grande importance à l'eau dont les sources étaient exposées au levant. Ces eaux, dit-il, sont nécessairement limpides, de bonne odeur, molles et agréables, parce que le soleil, à son lever, les corrige, en dissipant par ses rayons le brouillard qui ordinairement occupe l'atmosphère de la matinée. (Hippocrate, *Œuvres complètes*, t. II, p. 22-23. Traduction Littré.)

qualité que celles des terrains calcaires ; que les eaux qui proviennent directement des courants souterrains très-profonds, ont un débit et une température à peu près uniformes, quel que soit l'état de la saison ; enfin que celles qui reçoivent, à des profondeurs moindres et à travers les fissures et les excavations de la terre, les eaux atmosphériques, n'ont jamais un volume constant et une température invariable.

Plusieurs sources d'eau douce jouissent de la propriété de fournir de l'eau par intermittence ; ce phénomène, l'un des plus intéressants au point de vue de la physique hydrologique, recevra tout le développement qu'il mérite dans le paragraphe suivant.

Chargées de gaz carbonique qui maintient quelques-uns de leurs sels à l'état de bicarbonates, certaines eaux de sources, émanant principalement de roches granitiques, laissent au palais une saveur particulière, agréable, que l'on ne rencontre pas dans les eaux courantes. Cette propriété, jointe à une aération suffisante, à une grande fraîcheur, à l'absence de matières organiques, et enfin à une extrême limpidité, les rend très-propres à l'usage de la boisson ; aussi les hommes et les animaux les préfèrent-ils à toutes les autres ; on les range parmi les eaux potables au premier degré. Mais à côté il en existe d'autres dont l'emploi n'est pas sans inconvénient, en ce qu'elles ne sont pas suffisamment aérées, puis en ce qu'elles renferment des proportions très-notables de matières terreuses qui leur communiquent une saveur fade, comme urineuse ; ce sont les eaux qui jaillissent des terrains modernes, perméables et crétacés. Le moyen de les rendre potables consiste à les faire circuler à l'air libre ou dans les canaux disposés *ad hoc*. Là, elles absorbent les éléments de l'air, et elles se dépouillent d'une grande partie de leurs sels terreux ; beaucoup de fontaines publiques des villes ne sont alimentées que par des eaux de cette nature.

En s'évaporant lentement à l'air libre, ou en circulant dans les canaux, toutes les eaux de sources, ou à peu près, déposent des concrétions de carbonate de chaux mélangé à quelques autres sels, et sur lesquelles nous aurons l'occasion de revenir en parlant des dépôts naturels.

Les eaux de sources émanant des terrains granitiques sont

toujours remarquables par la petite quantité de matières minérales qu'elles tiennent en dissolution.

### § Ier. — Intermittence des sources d'eaux douces et d'eaux minérales.

Les phénomènes que nous allons faire connaître se produisant sous l'influence des mêmes causes, aussi bien dans les sources d'eaux douces que dans les sources d'eaux minérales, nous avons dû réunir celles-ci dans le même paragraphe.

Suivant la quantité de gaz qu'elles entraînent avec elles, la pression qu'elles subissent dans les profondeurs de la terre, et enfin la position et le volume des courants souterrains, les sources tant douces que minérales sourdent avec lenteur, tranquillement ou avec impétuosité.

Les eaux douces, charriant peu ou pas de gaz libre, n'accusent leur sortie dans l'état ordinaire que par la constance de leur niveau, quel que soit l'écoulement au dehors : elles n'augmentent de volume que lorsque les eaux atmosphériques y ont accès. Dans les sources minérales et principalement thermales, les choses ont lieu d'une manière un peu différente : moins sujettes que les premières aux infiltrations, elles ont toujours, à moins de captages insuffisants, un niveau permanent à toutes les époques de l'année. Ensuite, la présence des sources d'eaux minérales se reconnaît presque toujours à des dégagements gazeux qui ont lieu non-seulement dans ces réservoirs naturels, mais encore dans toutes les parties du sol qui les environne : aussi lorsqu'elles sont situées près des cours d'eau, il n'est pas rare de voir dans le lit de ces derniers, se dégager des bulles gazeuses.

Le gaz apparaît tantôt sous la forme de perles brillantes, comme argentées, du volume le plus variable, et qui viennent crever à la surface du liquide par intermittences : tantôt, et s'il est très-abondant, la source semble en ébullition, tout au plus peut-on entrevoir une intermittence d'une seconde entre chaque dégagement.

Mais il n'y a pas que les gaz qui jouissent de cette propriété, l'eau elle-même est dans ce cas. Citons quelques exemples avant de chercher à expliquer les causes du phénomène qui nous occupe en ce moment.

La source la plus célèbre et la plus connue est la fontaine de Fontestorbe, située dans la commune de Bélesta (Ariége). Depuis le mois de juin jusqu'au mois d'octobre, elle est intermittente; mais à l'époque des pluies et de la fonte des neiges, elle reprend son cours régulier. Pendant qu'elle est intermittente, elle coule pendant un quart d'heure, reste au repos pendant trois quarts d'heure pour couler de nouveau et ainsi de suite.

Dans le Gard, entre Sauve et Quissac, se trouve la fontaine de Fontsanche, qui a deux écoulements réguliers pendant vingt-cinq heures et deux intermittences dans le même temps.

D'après l'abbé Paramelle, auquel nous empruntons ces détails [1], il existe dans le département du Lot, à la Mothe-Cassel et à Gigonzac, deux fontaines qui coulent, la première depuis dix heures du matin jusqu'à trois heures du soir, et la seconde avec plus d'abondance vers dix heures du soir jusqu'à cinq heures du matin.

La fontaine intermittente de Haute-Combe, située à deux heures d'Aix, de l'autre côté du lac du Bourget, est non moins remarquable que les précédentes. Lorsque l'eau est sur le point de couler, elle s'annonce par un bruit sourd et lointain, qui ressemble à celui de l'eau soumise à l'ébullition dans un vase de métal : elle apparaît subitement sous la forme de gros bouillons, qui cessent peu de temps après.

Les relations existant entre les réservoirs qui donnent lieu à ce phénomène et les eaux terrestres sont de la plus grande évidence ; ainsi, on observe que les intermittences de la fontaine de Haute-Combe, jamais parfaitement régulières, varient avec les saisons. En temps de pluie et en hiver, elles sont plus fréquentes et se montrent sept à huit fois dans une heure : en été et à la suite des grandes sécheresses, non-seulement elles deviennent plus rares, mais encore la fontaine cesse de couler.

Dans toutes les fontaines que nous venons de nommer, l'intermittence, lorsqu'elle est à sa fin, est accusée seulement par les eaux qui coulent en plus grande abondance, mais avec les sources minérales le phénomène devient plus intéressant.

Nous savons déjà que, sous l'influence d'une pression intérieure très-grande, certaines sources minérales jaillissent à une

1. Paramelle, *L'art de découvrir les sources*, 2e édition.

hauteur prodigieuse. Les plus remarquables sont celles qu'on désigne sous le nom de Geyser ou Geysir, situées en Islande. Le grand Geyser s'élève à une hauteur de 30 à 50 mètres, avec un diamètre de 3 mètres à sa base et s'épanouit en gerbe à son sommet. Cette source, dont la température n'est pas moindre de 100° C, et non gazeuse, possède une intermittence de deux heures, et, chaque fois qu'elle cesse, l'éruption s'annonce par un bruit que l'on a comparé à une décharge d'artillerie lointaine.

Plus près de nous, à Vichy, la source de Vaisse est intermittente. D'après ce que nous avons été à même de voir, la source possède une intermittence d'une heure à peu près, et chaque éruption est précédée d'un abondant dégagement de gaz carbonique, qui s'annonce par un bruit sourd. L'eau apparaît alors et jaillit pendant six à sept minutes sous la forme d'un jet de la grosseur du petit doigt et qui s'élève jusqu'à 3 mètres. On a calculé qu'il s'écoulait dans ce faible espace de temps plus de 2,000 litres d'eau minérale; insensiblement l'écoulement diminue, jusqu'à ce qu'il ait complétement cessé, pour reparaître une heure après.

La source minérale du Soolensprudel, à Kissingen [1], possède des intermittences de dix-sept à vingt-quatre minutes en général. Lorsque le phénomène est sur le point de se produire, on voit l'eau s'agiter et bouillonner d'une manière progressive pendant trente à quarante minutes. A ce moment le jet est à son maximum d'élévation, puis il diminue peu à peu, et enfin la source rentre dans un calme complet.

Un exemple frappant de la connexion qui existe entre les eaux douces courantes et les eaux de sources se montre encore dans cette station. Ainsi, l'intermittence de la source du Soolensprudel est sous la dépendance du niveau de la rivière de la Saale, dans le voisinage de laquelle elle est placée. Lorsque la rivière est sous l'influence des crues, l'intermittence diminue.

A côté des sources intermittentes se placent celles qui éprouvent périodiquement une intumescence, en un mot qui sont intercalaires, et dont les effets tiennent sans doute aux mêmes causes que pour les premières. Dans le Jura, à six kilomètres de Pontarlier et sur le bord de la route de cette ville à Lau-

1. A. Rotureau, *Des principales eaux minérales de l'Europe*, in-8°, Paris, 1858.

sanne, se trouve la fontaine Ronde, qui augmente de volume pendant trois minutes et diminue pendant le même temps, de sorte que pendant six minutes l'eau s'élève et diminue. D'après Dutrochet[1], auteur de cette observation, il sort, pendant l'intumescence de la fontaine, une assez grande quantité de gaz carbonique des entrailles de la terre, qui donne à l'eau l'apparence d'un bouillonnement : pendant la période de l'abaissement, tout dégagement gazeux cesse ; comme pour les sources intermittentes, si l'on prête l'oreille auprès d'une ouverture particulière et à une petite distance de la fontaine, on entend un bouillonnement souterrain très-considérable, lequel dure tout le temps de l'intumescence ; pendant la période d'abaissement au contraire, on n'entend aucun bruit.

Le phénomène de l'intermittence des sources, tant douces que minérales, a été interprété de différentes manières. Ainsi, quelques auteurs ont cru voir là un exemple des communications qui s'établissent entre les eaux de la mer et les eaux souterraines. Pendant les marées basses, l'eau souterraine, poursuivant le cours qui lui est dévolu par les configurations du sol, reviendrait en quelque sorte sur elle-même d'où résulterait pour les sources le temps de repos. Aux marées hautes, au contraire, les eaux douces, refoulées dans les terres par les eaux marines, s'écouleraient partout où elles trouvent une ouverture libre.

Une autre opinion, et la plus accréditée, veut que l'intérieur de la terre, dans ses parties les plus élevées, soit rempli de larges excavations ou réservoirs d'eau qui communiquent par des crevasses courbes, faisant l'office de siphons, avec d'autres réservoirs placés au-dessous des premiers. Les eaux, s'infiltrant à travers les terres, viennent d'abord remplir les bassins supérieurs, où à un niveau donné, elles s'engagent dans les canaux ou siphons, et viennent se déverser dans d'autres bassins inférieurs qui donnent lieu aux mêmes phénomènes.

Lorsque les réservoirs supérieurs, par suite d'un écoulement précédent, ne contiennent pas assez de liquide pour venir gagner la partie supérieure du siphon naturel, tout écoulement est anéanti ; de là temps de repos. Mais si, au contraire, le ré-

1. Dutrochet, *Annales de chimie et de Physique*, t. XXXIX, p. 427. 1828.

siphon se remplisse
assigne sa pesanteur,
u'à un certain point
nons de décrire.

FIG. 1.

outerrain E, se rend
qu'elle s'accumule,
branche du siphon B.
morcé, toute l'eau du
n C dans le réservoir
t vide, l'eau cesse de
é de liquide ait rempli
our les réservoirs in-

s sources seulement,
es eaux pluviales ar-
mdance, les remplis-
ittence partout où la
tent : telle est la fon-

admet la majorité des
tre exacte que si la
du réservoir et des

conduits siphoïdes, dans l'intérieur d'une montagne avoisinante, par exemple. A moins d'admettre que les tubes communiquant ensemble peuvent venir de distances considérables, tout jaillissement devient impossible si le niveau de la source est supérieur à celui du sol. Pour expliquer cette anomalie, quelques savants ont imaginé de faire intervenir : 1° la vapeur aqueuse fournie par la chaleur centrale de la terre, 2° le gaz carbonique provenant de la décomposition des carbonates naturels.

La vapeur d'eau, par la pression qu'elle subit; l'acide carbonique, par son extrême expansion; et l'eau qu'ils entraînent, mélangés ensemble, tendent à s'échapper de leur contenant avec force et impétuosité, et entretiennent le jaillissement tant que le gaz carbonique est en grand excès. Mais si celui-ci vient à diminuer, l'eau ne pouvant plus monter à la surface du sol, prend une autre direction, et alors tout phénomène disparaît jusqu'au moment où une nouvelle accumulation de gaz, faisant pression, permettra au liquide de jaillir.

Cette théorie serait, à notre avis, parfaitement exacte si toujours le gaz carbonique faisait partie des eaux jaillissantes et intermittentes, comme cela a lieu à Vichy et dans quelques autres localités ; mais on sait que très-souvent il fait complétement défaut. Le grand Geyser ne déverse que de l'eau en vapeur et de l'eau minérale sans gaz carbonique ; elle contient seulement par litre 2cc, 448 de gaz sulfhydrique, d'après M. Descloizeaux.

On pourrait maintenant se demander si la vapeur aqueuse soumise à une pression excessive ne serait pas capable, avec l'eau elle-même, de produire ce phénomène; mais s'il en était ainsi, toutes les sources jaillissantes et intermittentes seraient thermales, or c'est ce qui n'a pas lieu. A part l'eau du grand Geyser, qui est à la température de 100° C., presque toutes les autres sont froides.

Là, comme dans une foule de phénomènes qui se passent sous nos yeux, avouons donc notre impuissance et laissons au temps le soin de résoudre des problèmes qui jusqu'à ce jour n'ont abouti qu'à des hypothèses plus ou moins vagues.

# CHAPITRE X

## EAUX COURANTES, RUISSEAUX, RIVIÈRES ET FLEUVES

Les ruisseaux, les rivières et les fleuves qui constituent les eaux courantes sont alimentés par les eaux pluviales, les eaux de sources et les neiges qui couronnent les montagnes, mais ces dernières en fournissent moins que les deux premières, si on en excepte les glaciers de la Suisse, dont les eaux vont grossir si abondamment le Rhône pendant l'été.

En général, la nature du terrain règle le débit des cours d'eau ; ainsi, sur les terrains perméables, on trouve les eaux d'un écoulement lent et tranquille, tandis que les cours d'eau torrentiels sont le lot des terrains imperméables.

Constatons dès à présent que, chimiquement parlant, les eaux douces qui s'épanchent à la surface du sol n'ont jamais une même constitution sur tous les points où on les examine.

L'acide carbonique, dont la terre est le principal réservoir, est, à n'en pas douter, l'agent qui apporte le plus de modifications dans la nature des principes minéraux des eaux. Si, dans l'origine, les eaux douces qui, en se rassemblant plus tard, doivent donner lieu aux ruisseaux, n'ont traversé que des roches, elles sont peu chargées de matières salines ; l'analyse y constate seulement l'existence de l'acide carbonique, peu de chlorures et de sulfates, un peu plus de bicarbonates alcalins et à peine des matières organiques ; elles ont en outre la propriété d'être claires, limpides et fraîches.

Les eaux parvenues dans les ruisseaux et continuant à couler sur un sol siliceux, muni de nombreuses aspérités, abandonnent une petite portion d'acide carbonique dissous et elles absorbent les éléments de l'air qui leur manquaient, du moins en partie. Les analystes ont en effet constaté qu'à une certaine distance de leur point d'émergence, les eaux courantes étaient moins saturées de gaz carbonique et qu'elles étaient au contraire plus aérées.

Mais ces heureuses conditions ne sont pas exactement réunies partout. Les eaux des ruisseaux ne proviennent pas seulement des sources naturelles, mais encore de l'atmosphère. Ces dernières, après avoir coulé sur le sol ou dans les couches superficielles des terrains meubles et calcaires, ont entraîné avec elles des sels de chaux et de magnésie et des matières organiques. Si elles sont très-aérées, en revanche elles sont chargées d'une quantité assez considérable de principes fixes, de nature terreuse, qui les rendent parfois troublés et par conséquent peu potables. Des réactions faciles à comprendre se sont accomplies, une partie de l'acide carbonique dissous s'est combiné aux carbonates neutres de chaux et de magnésie et a formé des bicarbonates solubles jusqu'à ce que des causes accidentelles viennent à leur tour ramener ces sels en acide carbonique et en carbonates neutres.

Le rôle de l'acide carbonique ne consiste pas seulement à maintenir dans les eaux courantes les carbonates neutres, calcaire et magnésien, à l'état de bicarbonates : sous son influence, d'autres sels, sulfates, phosphates, peu solubles de leur nature, entrent en dissolution et subissent ensuite, comme les bicarbonates, toutes les modifications que leur infligent les agents physiques et chimiques au sein desquels ils sont continuellement mis en présence.

Les eaux des ruisseaux, en poursuivant leur cours, finissent par se clarifier si l'état de l'atmosphère le permet, puis par perdre une autre portion de leurs matières salines solubles. On découvre en effet que plus on s'éloigne des petits cours d'eau, moins les eaux des ruisseaux sont minéralisées ; tel est le cas des fleuves comparés aux rivières et aux ruisseaux. Il est établi depuis longtemps que l'eau des fleuves est plus pauvre en matières minérales que l'eau des rivières et celle-ci que l'eau des ruisseaux. A Rouen, l'eau de la Seine est plus pure qu'à Paris soit en amont, soit en aval.

Le bicarbonate de chaux est, de tous les sels dissous normalement dans les eaux courantes, celui qui diminue le plus rapidement sous l'influence de l'air ambiant et des secousses réitérées que les particules d'eau s'impriment entre elles en cherchant à vaincre les obstacles que la nature oppose à leur écoulement. Le bicarbonate de chaux, disons-nous, se décom-

pose en acide carbonique, dont une partie se redissout, et l'autre retourne à l'atmosphère, et en carbonate de chaux neutre, qui se précipite et va, avec les matières organiques solubles et minérales tenues en suspension, former le limon. Les expériences des chimistes ont montré en effet que les eaux des fleuves étaient moins riches en bicarbonate de chaux que les eaux des rivières et surtout des ruisseaux.

Cependant, malgré l'existence éphémère, on peut le dire, du bicarbonate de chaux, toutes les eaux courantes en contiennent des proportions notables, et certains hydrologues n'ont pas craint de le considérer comme indispensable à la bonne qualité des eaux potables.

Plusieurs des caractères qui appartiennent aux eaux des ruisseaux ont disparu lorsqu'elles se sont jetées dans les rivières : ces dernières sont en effet moins fraîches et presque constamment troubles.

Les rivières étant alimentées par tous les petits cours d'eau, elles contiennent en suspension de la terre végétale, de l'argile, de la silice et des silicates (principalement du mica à l'état de division extrême), enfin toutes sortes de détritus végétaux et animaux que les pluies y ont apportés. C'est la réunion de ces matières qui, accumulées sur le bord ou dans le fond des rivières ayant une pente très-douce, constitue le limon ou la *vase*. La proportion de ces substances insolubles est d'autant plus grande que les crues sont plus fréquentes ; on a calculé que la Durance, dans le moment des grandes crues, en charriait par mètre cube d'eau $4^{kil},179$, et en moyenne $0^{kil},279$. L'eau du Rhin en contient en moyenne $0^{kil},02$ ; le Rhône (1844) en maximum $0^{kil},493$, en minimum 7 grammes, en moyenne $138^{gr},8$; la Saône en maximum $100^{gr}$, 4, en minimum $8^{gr},4$, en moyenne 40 grammes [1]. Des expériences ont montré que la Seine renfermait en moyenne 1/2000 de matières insolubles. Ces substances sont si ténues qu'elles mettent souvent un temps très-long pour se déposer en totalité : ainsi, d'après M. Léopold, l'eau de la Garonne, après dix jours de repos, n'était pas redevenue limpide. L'eau du Rhône a fourni un résultat identique. Lors-

1. M. Hervé-Mangon, *Dict. des arts et manufactures* de Laboulaye, art. AGRICULTURE.

que les eaux des rivières, par suite de leur écoulement et à l'époque des beaux jours, ont abandonné la plus grande partie de ces matières, elles paraissent d'un vert prononcé ou d'un vert bleuâtre.

Les eaux courantes étant, comme nous venons de le voir, le réceptacle de toutes les matières solubles et insolubles disséminées à la surface du sol et entraînées par les pluies, il en résulte qu'elles contiennent toujours des matières organiques solubles et insolubles.

Les matières organiques solubles modifient notablement la constitution des eaux. Sous l'influence des agents atmosphériques (oxygène ambiant, radiations solaires) et de l'air dissous, il s'établit une véritable combustion spontanée, qui a pour effet de produire des sels ammoniacaux, puis de l'azote et de l'acide carbonique.

Les matières organiques insolubles se déposent avec les sels calcaires, tantôt dans le lit des cours d'eau qui ont un écoulement peu prononcé, tantôt sur les plages, par les alternatives de flux et de reflux. Ce sont ces dépôts naturels qui, réunis sur une grande étendue de terrain et en grande masse, se décomposent pendant les chaleurs et portent de si grands préjudices à la santé des habitants qui vivent à une petite distance de quelques rivières et de certains fleuves.

Ces matières organiques ont encore pour origine :

1° Les pluies torrentielles (nous avons déjà constaté que les premières pluies d'orage renfermaient, dans une proportion très-notable, des particules organiques, azotées ou non, disséminées dans l'espace et soustraites au sol par les vents);

2° Les nombreux animaux qui vivent et meurent dans ce milieu;

3° Les plantes aquatiques qui, parvenues à leur complet développement, se détruisent en cédant aux eaux des produits ammoniacaux, provenant de la transformation de l'albumine végétale;

4° Les égouts. (On remarque qu'en aval des villes, les ruisseaux, les rivières et les fleuves, recevant toutes les eaux qui ont lavé les rues ou qui ont servi à l'industrie, charrient toujours une plus grande quantité de principes organiques qu'en amont.)

Ces matières, lorsqu'elles existent en proportions notables, sont, à n'en pas douter, la cause principale qui rend certaines eaux courantes insalubres. En contact avec les sulfates alcalins et terreux, elles agissent comme corps désoxydant : les sulfates sont convertis en sulfures, puis il se forme du carbonate d'ammoniaque, ainsi que l'a constaté M. Chevreul avec l'eau de la Seine.

La température ambiante et la pente naturelle des cours d'eau ont une influence immense sur la pureté des eaux courantes. Tout le monde sait que pendant les grandes chaleurs et lorsqu'il n'a pas plu depuis longtemps, les eaux des ruisseaux et des rivières tiennent en dissolution une plus grande quantité de matières organiques qu'en hiver, aussi l'odeur qu'elles répandent est-elle plus désagréable.

Dans les eaux qui ont un écoulement rapide, les matières organiques solubles se détruisent, sinon en totalité, du moins en plus grande partie que dans celles qui coulent lentement. Partout où la pente est peu marquée, on voit s'accumuler du limon, et l'eau qui le couvre est impropre à la boisson. Tel est le cas de la rivière de Bièvre, dont le lit est recouvert d'une couche épaisse de vase, composée de matières organiques que lui déversent les fabriques avoisinantes.

On conçoit, d'après ce qui précède, que la quantité et la nature des principes minéraux dissous dans les eaux douces courantes doivent varier presque à chaque instant de la journée, et, chose digne de remarque, ces variations ont lieu d'une rive à l'autre. D'après Vauquelin et M. Bouchardat, l'eau de la Seine contient vers la rive droite, depuis le confluent de la Marne, une quantité de magnésie plus grande que vers la rive gauche : mais l'eau de cette dernière a donné à l'analyse des traces d'un nitrate alcalin, sel qui a fait défaut dans l'eau de la rive droite : MM. Boutron et Henry ont trouvé que la proportion des nitrates augmentait à mesure que la Seine s'éloignait de Paris.

Voici l'explication de cette anomalie : lorsque les cours d'eaux sont très-spacieux, comme les fleuves, les eaux des rivières qui y arrivent mettent souvent un très-long temps pour se confondre; ainsi, depuis longtemps, on avait fait la remarque que la Seine et la Marne, en traversant Paris, formaient deux courants

distincts et qui ne se mélangeaient qu'à une assez grande distance de leur point de jonction. M. Robinet a constaté jusqu'à 6 degrés hydrotimétiques de différence entre les deux courants. D'après cet hydrologue, ce ne serait qu'après avoir franchi le circuit formé par le fleuve devant Meudon et Sèvres que les eaux seraient suffisamment mélangées et que l'on trouverait le même titre hydrotimétique en quelque place qu'on les puise.

Maintenant il est certain que par le mélange des eaux courantes d'origines diverses il s'opère à chaque instant, entre quelques-uns de leurs principes minéralisateurs, des réactions multipliées et, dans tous les cas, difficiles à apprécier dans leurs détails les plus intimes.

Si ces changements sont plus difficilement appréciables, nous pouvons même dire moins sensibles dans les grands amas d'eau comme les rivières et les fleuves, il n'est pas moins vrai qu'ils existent réellement dans les eaux des ruisseaux loin des villes. Les eaux de ces derniers, coulant sur un lit et entre des rives où végètent un grand nombre de plantes aquatiques, abandonnent à celles-ci quelques principes salins, indispensables à leur développement, et, point assez intéressant, à l'exclusion de certains autres. Les végétaux, par exemple, qui dépouillent les eaux courantes des iodures ne touchent pas aux bromures : par leurs spongioles, les plantes aquatiques absorbent une partie de l'acide carbonique dissous, pour s'en approprier le carbone et éliminer l'oxygène; et enfin, les sels de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, de fer, de manganèse, de la silice, toutes substances que la sève transporte dans les différentes parties du végétal.

Si l'on compare la nature des principes minéraux, dissous dans les cours d'eau que nous examinons en ce moment, on voit que plus on s'éloigne des ruisseaux, moins les eaux contiennent de sels peu solubles : ainsi, dans les rivières et surtout dans les fleuves, les sels de chaux ont diminué d'une manière notable, tandis que les sels de soude et de potasse, principalement les chlorures ont augmenté. D'après M. Deville, toutes les eaux des rivières et des fleuves renferment des nitrates, sels que l'on ne rencontre plus dans l'eau des mers : M. Eug. Marchand explique cette disparition 1° par les poissons qui, pen-

dant l'acte respiratoire, convertissent l'acide nitrique en ammoniaque ; 2° par l'acide sulfhydrique qu'excrètent un grand nombre de mollusques et 3° enfin par les matières organiques qui sont dans un mouvement continuel de décomposition.

L'eau des rivières et des fleuves est toujours très-aérée ; Gay-Lussac et de Humboldt ont indiqué que l'eau de la Seine renfermait 1/25 de son volume d'air, composé de la manière suivante :

| | |
|---|---|
| Oxygène. . . . . | 31,9 |
| Azote . . . . . | 68,1 |
| | 100,0 |

Pour M. Péligot, l'acide carbonique entre pour moitié environ dans le volume des gaz dissous dans l'eau de la Seine, et sans doute dans l'eau de toutes les rivières et des fleuves.

Relativement à la quantité, on trouve que la somme des matières minérales varie en général entre 0gr,1 et 0gr,5 pour 1 litre d'eau. Parmi les eaux des rivières et des fleuves les moins riches en sels fixes on peut citer l'eau de la Loire prise à Nantes, qui ne laisse pas plus de 0gr,032 à 0gr,134 par litre. Toutes choses égales d'ailleurs, les eaux des rivières et des fleuves sont moins minéralisées que les eaux douces de sources.

Dans les ruisseaux et les rivières la silice est toujours en proportion assez grande par rapport aux sels minéraux ; mais dans les fleuves c'est le contraire qui a lieu ; aussi l'eau des mers est-elle peu chargée de silice. Cette substance s'est sans doute déposée avec les matières organiques et le carbonate de chaux, à l'état de limon pendant l'écoulement de l'eau [1].

M. Boussingault évalue en moyenne à 0gr,17 l'ammoniaque que les eaux courantes tiennent en dissolution.

On a constaté que pendant l'été la quantité de sels minéraux était plus grande que pendant l'hiver, résultat qui n'a pas lieu

1. M. Poggiale (travail lu en 1855 à l'Académie de Médecine) a donné au limon de la Seine la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Silice. . . . . | 35,60 |
| Carbonates de chaux et de magnésie. | 60,31 |
| Matières organiques . . . . . | 3,39 |
| | 99,30 |

de surprendre lorsqu'on sait que toutes les eaux, en s'échauffant, jouissent de la propriété de dissoudre plus facilement les sels les moins solubles. L'eau du Rhône semble faire exception à la règle; mais Dupasquier explique cette anomalie par la fonte des neiges alpines qui, pendant l'été, augmente énormément le volume du Rhône, tandis que, pendant l'hiver, ce fleuve subit toujours une diminution notable.

Les eaux courantes, puisées au large, loin des grands centres de population et entre les deux époques des basses eaux de l'été et des crues de l'hiver, sont considérées à juste titre comme les meilleures pour la boisson et les différents usages économiques et industriels; si elles n'ont pas la fraîcheur des eaux de sources, elles sont plus aérées que ces dernières.

La petite quantité de matériaux fixes que renferment les eaux des rivières et des fleuves fait que, contrairement à l'opinion de quelques chimistes, la pesanteur spécifique peut être difficilement invoquée pour reconnaître leur pureté, d'autant plus qu'une variation brusque de température apporte un changement notable dans leur densité.

Nous ne pouvons passer sous silence les eaux qui alimentent les canaux et servent à la navigation, soit dans l'intérieur des terres, soit dans l'intérieur des cités populeuses.

Les eaux de ces réservoirs partagent les propriétés des eaux stagnantes et des eaux courantes : ainsi, celles qui sont dans le milieu des terres, par leur presque immobilité, par les nombreux végétaux qui tapissent le fond et les bords des canaux se confondent avec les eaux des étangs : telle est l'eau du canal latéral de la Loire. Celles au contraire qui sont placées à l'embouchure des grands cours d'eau, et dans l'intérieur des villes, ont quelque ressemblance avec les eaux des rivières et des fleuves. Nous pouvons citer comme exemple l'eau du canal de l'Ourcq, que MM. Boutron et O. Henry [1] ont trouvée moins pure que l'eau de la rivière de ce nom, et cela, par les immondices qu'y versent les ruisseaux des rues et les fabriques qui l'avoisinent.

1. Boutron Charlard et O. Henry. *Analyse chimique des eaux qui alimentent les fontaines publiques de Paris.* Paris, 1848.

# CHAPITRE XI

## PUITS

De tout temps l'homme a reconnu que lorsque la nature lui refusait spontanément l'eau indispensable à son existence, il devait la chercher dans les entrailles de la terre. Son but, en creusant des puits, a été, soit de mettre à jour les courants d'eau souterrains situés au-dessous et dans le voisinage du sol, où ses forces lui permettent de pénétrer, soit de donner aux eaux qui filtrent à travers les terres un espace libre où elles puissent se rassembler. De là, la distinction que nous devons faire entre les puits de sources ou d'eau vive, et les puits d'eau de filtration ou stagnante. Dans les premiers se rangent naturellement les puits artésiens, et dans les seconds les puisards et les citernes.

### § Ier. — Puits d'eau vive.

Les courants souterrains que le puisatier met en communication directe avec l'air, ne tarderaient pas à s'infiltrer dans l'intérieur des terres ou à changer de direction, si on ne prenait le soin de les capter dans des murailles de maçonnnerie. L'eau, en s'élevant dans cette enceinte, suivant la pression qu'elle subit dans les couches plus inférieures du sol, se met tout de suite à un niveau qui varie d'autant moins que la nappe souterraine a elle-même un niveau plus constant. On remarque en effet qu'à toutes les époques de l'année, non-seulement les puits d'eau vive, surtout ceux creusés à une grande profondeur et depuis un long temps, ne tarissent pas, mais encore que l'eau y subit peu de variations dans son niveau. Ils conservent à peu près leur niveau habituel, d'abord parce que la pression de bas en haut, toujours peu considérable, est invariable, ensuite, parce que le trop-plein s'infiltre dans les terres à travers la maçonnerie. Au contraire, les puits d'eau vive construits à des profondeurs moindres, et recevant souvent les eaux de filtration des terres, augmentent ou diminuent suivant les saisons.

La composition de l'eau vive de puits participe de la nature du sol qu'elle a traversé avant de se rassembler. Si sonpoint d'émergence est situé directement sur les roches granitiques, elle possède en apparence tous les caractères qui appartiennent aux bonnes eaux potables, et cependant il n'en est rien. Quoique peu chargée de matières terreuses, l'eau de ces réservoirs, soumise à une immobilité à peu près complète, n'ayant eu, en raison de la profondeur où elle est placée, que le contact d'un air confiné, ou dont le renouvellement a lieu difficilement, n'est pas saturée suffisamment de gaz oxygène et azote ou d'air. A ce défaut d'aération vient se joindre la présence de matières étrangères, de nature organique, provenant des agents extérieurs et qui finissent par s'y accumuler.

Mais si au lieu de roches le point d'émergence de ces eaux est situé sur des terrains plus modernes, leur constitution est bien différente. Le gaz carbonique qu'elles contiennent, augmenté de la propriété dissolvante du liquide, réagit sur les sels terreux, d'où résultent du bicarbonate de chaux et du sulfate de chaux solubles. Les eaux de puits de cette catégorie ne sont pas potables, et de plus ne peuvent servir à plusieurs usages économiques et industriels.

### § II. — Puits artésiens.

Les courants souterrains sont quelquefois à des profondeurs telles que l'art est obligé de recourir à des moyens particuliers pour en faire jaillir l'eau au dehors. Nous voulons parler du forage des puits artésiens. Cette pratique, qui a pris naissance dans l'une des provinces de la France (l'Artois), a pour effet, à l'aide de perforations sur un point donné du sol, et où l'on suppose qu'il existe un ou plusieurs courants souterrains, de procurer aux habitants de l'eau d'abord plus pure et ensuite plus abondante que celle des puits ordinaires. Le puits de Grenelle, par exemple, ne débite pas moins de 2,000 litres d'eau à la minute et remarquable par sa pureté.

La température intérieure de la terre s'accroissant en raison de la profondeur, comme nous aurons occasion de le dire plus loin en parlant des eaux minérales thermales, les eaux des puits artésiens sont d'autant plus chaudes que la sonde est

allée les chercher plus profondément. Voici des exemples qui mettent ce fait hors de doute.

| | Température. | Profondeur du forage. |
|---|---|---|
| Puits artésien de Cambrai. . . . . | 11°,6 | 20 mètres. |
| — — de la gare de Saint-Ouen . . | 12°,9 | 66 — |
| — — de Tours. . . . . | 17°,5 | 122 — |
| — — de Grenelle. . . . . | 27°,4 | 548 — |

Les courants souterrains, à cette profondeur, étant toujours soumis à une pression considérable, il en résulte que les sources artésiennes se font jour avec une force qui leur a valu quelquefois le nom de source ou fontaine jaillissante. Tels sont les puits forés à Elbeuf, où l'eau s'élève à plus de 32 mètres au-dessus du niveau du sol, et le puits de Grenelle, dont l'eau monte à 38 mètres au-dessus du sol de l'abattoir. Les nouveaux puits artésiens de Chicago, aux États-Unis, ont 700 pieds de profondeur et donnent 5,676,000 litres d'eau claire et fraîche par 24 heures.

La théorie du jaillissement des eaux artésiennes peut s'expliquer de deux manières différentes : ainsi, ou bien la nappe souterraine est tellement considérable et la pression intérieure tellement forte, que l'eau est refoulée bien au delà de la surface du sol; ou bien la sonde a mis à jour plusieurs nappes superposées. Il est rare, en effet, qu'un forage, surtout lorsqu'il est très-profond, ne mette à jour qu'un seul courant d'eau. Dans la construction du puits artésien de la gare de Saint-Ouen, M. Flachat en a rencontré cinq :

Le premier à 36 mètres de profondeur;
Le deuxième à 45 — —
Le troisième à 51 — —
Le quatrième à 59 — —
Le cinquième à 66 — —

A Tours, M. Degousée en a rencontré trois :

Le premier à 95 mètres de profondeur;
Le deuxième à 112 — —
Le troisième à 125 — —

Le débit des puits artésiens, sauf les engorgements qui se produisent accidentellement dans les tubes inférieurs, est généralement constant et inépuisable. On en connaît dont le rende-

ment n'a pas varié depuis un grand nombre d'années (Lillers, Pas-de-Calais). Quelques eaux de puits forés sont remarquables par la petite quantité de matières salines qu'elles renferment; en général la pureté est d'autant plus grande qu'elles proviennent de couches souterraines plus profondes. A 49 mètres l'eau du puits artésien de la gare de Saint-Ouen contient 0gr,734 de principes fixes par litre : à 65 mètres elle en renferme seulement 0gr,2674. (O. Henry.) On conçoit très-bien que la proportion de ces matières salines dépend de la nature du sol entre les interstices duquel s'écoulent les eaux souterraines. Comme pour les sources ordinaires, plus le terrain est de nature primitive ou plutonique, moins les eaux artésiennes renferment de matières minérales : l'eau du puits de Grenelle, qui émerge du grès vert, ne laisse pas plus de 0gr,143 à 0gr,149 de sels fixes pour 1 litre de liquide. Celles qui, au contraire, prennent naissance dans les terrains crétacés et qui surtout ont parcouru une grande étendue de terrain avant d'arriver à la surface du sol, sont généralement moins pures; aussi plusieurs puits artésiens forés dans cette condition n'ont pu être utilisés en tant qu'eau potable.

Quoique peu chargées de matières salines, les eaux des puits artésiens, très-propres à certains usages économiques et industriels, sont cependant inférieures aux eaux de sources ordinaires et de rivières pour la boisson. N'ayant pas été dans l'intérieur de la terre en contact direct avec l'atmosphère, il en résulte qu'elles sont peu aérées; ou bien les gaz azote et oxygène y sont en proportion très-différente, ou bien l'un d'eux y fait défaut. Telle est l'eau du puits de Grenelle dans laquelle M. Péligot n'a trouvé que de l'azote; et cependant elle a été primitivement chargée d'oxygène, puisque, d'après M. Walferdin, elle provient de l'eau pluviale qui, pénétrant dans les sables verts, dans les environs de Troyes, à une hauteur de 125 mètres au-dessus du niveau de la mer, ressort par le trou de sonde de l'abattoir de Grenelle, après avoir cédé pendant son trajet aux couches du sol l'oxygène qu'elle tenait en dissolution.

Les eaux des puits artésiens sont donc d'une digestion plus difficile que celles des sources ordinaires et surtout que les eaux des rivières. Le seul moyen de remédier à cet inconvé-

nient consiste à les faire circuler à l'air libre depuis leur point d'émergence jusque dans des réservoirs disposés à une certaine distance; ou bien d'établir des appareils qui, mettant l'eau continuellement en mouvement, lui permettent de dissoudre les gaz ambiants.

### § III. — Puits d'eau stagnante.

Nous avons déjà dit que les eaux pluviales, en s'épanchant sur la terre meuble, y pénètrent, gagnent les couches inférieures, calcaires ou siliceuses, perméables, et ne s'arrêtent que lorsqu'elles rencontrent, soit des roches, soit des bancs d'argile imperméables. Arrivées à ce dernier terme, elles s'infiltrent dans la direction horizontale et poursuivent leur route, suivant la pente que leur offre la configuration du sol. L'homme s'approprie ces courants souterrains en creusant le sol jusqu'à des profondeurs variables, mais généralement moindres que pour les eaux vives, et en construisant des puits disposés comme pour celles-ci.

Établis le plus souvent dans l'intérieur des villes, des villages et des hameaux, les puits d'eau stagnante sont, avec les puisards et les citernes, dont nous allons parler tout à l'heure, les réservoirs artificiels qui renferment les eaux les moins propres à la boisson. Ayant détrempé le sol dans une grande étendue, elles sont toujours très-chargées de sels calcaires, qui les rendent crues ou séléniteuses. Outre la quantité anormale de sels terreux, les puits d'eau stagnante reçoivent encore lorsqu'ils sont construits près des habitations où séjournent des amas de fumier, des résidus de fabriques, enfin dans le voisinage des égouts et des fosses d'aisances, des substances animales ou végétales en décomposition. M. Larocque a pu reconnaître dans l'eau de deux puits, situés aux portes de Paris et près d'une fabrique d'alcool, les acides valérianique et acétique, provenant de vinasses répandues dans un réservoir et dont le liquide, entraîné par les eaux pluviales, communiquait avec ces puits. Il nous est également arrivé de retrouver dans l'eau d'un puits assez rapproché d'un cimetière, des matières organiques qui avaient pour origine des cadavres en putréfaction [1].

1. Lefort. *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. XIV, 1871,

Enfin M. Ed. Robinet [1] a trouvé dans l'eau de plusieurs puits de la ville d'Épernay une quantité relativement considérable de chlorure de calcium qui avait pour origine du chlorure de chaux ayant servi à désinfecter des cadavres de soldats prussiens enfouis dans un cimetière situé à une assez longue distance de ces puits. Les matières organiques solubles des puits placés dans des conditions si défavorables donnent, le plus souvent, aux eaux une teinte jaunâtre, un aspect trouble, une odeur forte et repoussante.

Il existe parfois des puits qui fournissent de l'eau douce d'aussi bonne qualité que les sources proprement dites; ce sont ceux établis dans le voisinage d'un ruisseau ou d'une rivière, et loin des centres de population et des fabriques. Les eaux courantes, déjà suffisamment aérées, en s'infiltrant dans le sol sous-jacent, de nature siliceuse, s'y dépouillent des matières étrangères qu'elles tiennent en dissolution et en suspension, et arrivent dans les puits disposés pour les recevoir, avec tous les caractères appartenant aux bonnes eaux potables. M. l'abbé Paramelle a fourni sur la construction des puits le long des cours d'eau des indications précieuses qui méritent d'être prises en sérieuse considération. S'il en était ainsi, beaucoup d'habitants des villages n'auraient rien à envier aux habitants des villes, mieux partagés qu'eux sous le rapport des eaux qu'ils emploient.

Il ne faudrait cependant pas croire que tous les puits situés le long des rivières et des fleuves soient alimentés par ces derniers. Nous citerons à cet égard les expériences que nous avons faites avec M. Robinet père [2], qui ont montré qu'à Nevers, par exemple, l'eau d'un réservoir artificiel, creusé à quelques mètres du lit de la Loire, avait une composition nullement identique à celle de ce fleuve. Nous avons également constaté qu'à Moulins, l'eau d'un puits situé à quelques mètres de l'Allier était tout à fait différente de celle de cette rivière.

1. Robinet. *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. XVI, 1872, p. 338.
2. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. I, p. 340. 1865.

### § IV. — Puits instantanés.

On sait depuis longtemps que si on pratique un trou n'ayant pas plus de dix mètres de profondeur dans le sol traversé par une nappe aquifère, et que si on y fait le vide tout autour, la pression atmosphérique, s'exerçant sur la nappe d'eau, soulève une colonne de liquide capable de faire équilibre à une même colonne d'air.

Tel est le principe qu'un ingénieur civil français, M. Donnel, mettait le premier en pratique pour obtenir, sous le nom de *puits instantanés*, de l'eau dans les terrains privés de sources ou de puits d'eau vive, et c'est avec les données de cet ingénieur qu'en 1847 le génie militaire faisait établir aux environs de Tlemcen, un assez grand nombre de puits qui étaient désignés sous le nom de *puits blancs* à cause de la couleur du sol où ils étaient creusés.

La première idée d'installation des puits instantanés est donc, comme on le voit, toute française, et si nous citons ici le nom d'un mécanicien américain M. Norton, c'est seulement pour rappeler la part prise par cet industriel afin de perfectionner le système de forage indiqué par M. Donnel ; le nom de *puits tubulaires américains* donné à ces puits n'a donc pas de raison d'être.

Voici, d'après M. Tissandier [1], comment on procède à l'exécution des puits instantanés.

« On dispose sur le terrain une plate-forme solidement fixée par trois pieds en bois, et percée d'un trou dans lequel s'engage le tube métallique qui doit disparaître dans le sol; ce tube aux parois très-épaisses a un diamètre intérieur de 35 millimètres et une hauteur de 3 à 4 mètres; à sa partie inférieure il est percé de trous sur une hauteur de 50 centimètres environ; il est enfin terminé par un cône d'acier très-bien trempé. On le frappe violemment au moyen d'un marteau pilon suspendu par deux cordes qui s'engagent dans les gorges de deux poulies. Ce marteau pesant, que deux hommes peuvent facilement faire agir, pourrait endommager le tube s'il le choquait directement à sa partie supérieure; aussi est-il disposé de manière à agir sur un anneau circulaire solidement fixé au tube par des bou-

1. Tissandier. *L'eau*, p. 316, Paris, 1869.

lons; on déplace et on remonte cet anneau à mesure que le tube s'enfonce, et l'opération, conduite par deux ouvriers habiles, s'exécute avec une très-grande rapidité. Quand le premier tube a presque entièrement disparu dans la terre, on y visse à sa partie supérieure un autre tube, et on recommence la même manœuvre; une fois arrivé à une certaine profondeur, on descend dans la cavité intérieure une petite sonde formée d'une pierre attachée à une corde, et en examinant si elle revient sèche ou mouillée, on voit si l'on a atteint ou non la couche d'eau. Quand la partie inférieure et percée du tube a pénétré dans la nappe liquide souterraine, le travail est terminé, et on adapte alors une pompe à sa partie supérieure. On fait manœuvrer la pompe qui ramène d'abord à la surface du sol une eau trouble et bourbeuse par suite du mouvement de terre déterminé par l'enfoncement du cylindre métallique; après une heure ou deux, on obtient une onde fraîche et limpide. Il va sans dire que si l'eau a une force ascensionnelle suffisante pour jaillir au niveau du sol, on a formé un puits artésien et la pompe devient inutile ».

On a calculé que le forage d'un puits instantané exigeait, en moyenne, une heure de travail, et que le prix du tube de 10 mètres avec sa pompe n'allait pas au delà de 250 francs.

On conçoit tout de suite que ce système n'est pas praticable dans les terrains granitiques ou difficiles à perforer.

### § V. — Puisards.

On donne le nom de puisards aux réservoirs d'eau douce stagnante creusés de main d'homme à une profondeur moindre que les puits ordinaires.

N'ayant guère traversé que le terrain meuble et des couches argileuses ou calcaires superficielles, l'eau des puisards est pour le moins aussi insalubre que l'eau des puits des terrains modernes. Si elle a reçu un peu plus que cette dernière le contact de l'air, en revanche, elle contient une proportion plus grande de matières organiques soustraites au sol avoisinant et qui s'y décomposent avec plus de promptitude.

Les puisards fournissent toujours de l'eau dont la composition chimique est très-variable : cette eau située presque au ni-

veau du sol possède une température à peu près la même que celle de l'air ambiant; ensuite son débit augmente ou diminue de volume suivant les saisons.

## § VI. — Citernes.

Les citernes sont des excavations peu profondes creusées naturellement ou artificiellement dans le sol, afin d'y recueillir, soit les eaux pluviales, soit les eaux qui filtrent à travers les fissures des rochers.

Dans le premier cas, et lorsque la disposition des terrains le permet, les eaux pluviales se rendent dans les citernes à l'aide de tuyaux en terre, ou simplement de rigoles construites en pierres sèches, à fleur ou bien à une petite profondeur du sol.

Beaucoup de ces réservoirs situés près des habitations sont alimentés par les eaux pluviales qui s'y rendent à l'aide des gouttières des toitures.

Dans le second cas, les habitants établissent des réservoirs de cette nature à la base des montagnes qui, par le voisinage de sources, laissent suinter de l'eau pendant une grande partie de l'année.

Les eaux des citernes, quelque soit le mode employé pour les rassembler, sont toujours très-aérées dans le premier moment et pourraient être considérées comme très-potables; mais, arrêtées dans leur écoulement, elles ne tardent pas à s'altérer par les matières organiques végétales et azotées provenant du sol et de l'air. On observe que l'oxygène dissous disparaît peu à peu et en totalité, pour servir à l'organisation des végétaux cryptogamiques, et l'eau acquiert une teinte verdâtre que nous retrouverons tout à l'heure dans celle des mares. Mais, en même temps que les plantes aquatiques se développent, d'autres se décomposent et communiquent à l'eau, au sein de laquelle ces phénomènes se sont accomplis, une odeur désagréable, principalement à l'époque des chaleurs.

Comme elles sont directement soumises à toutes les intempéries des saisons, les eaux des citernes deviennent troubles pendant le temps des pluies; les terres qu'elles reçoivent s'y accumulent peu à peu et nécessitent à la fin des curages fréquents. Ensuite leur volume étant subordonné à la quantité d'eau que leur verse l'atmosphère, il en résulte que pendant

l'été elles tarissent ou bien diminuent tellement, que, la grande quantité de matières minérales et organiques aidant, elles deviennent tout à fait impropres à la boisson, nous dirons même plus, pernicieuses pour la santé publique.

De tous les réservoirs servant à recueillir les eaux atmosphériques et terrestres, les citernes sont peut-être les seules pour lesquelles on apporte le moins de soins dans la construction et dans l'aménagement. Ainsi, dans nombre de localités, on utilise les excavations naturelles placées à la base des montagnes. Quelques pierres, que ne relie aucun ciment, servent de mur d'enceinte à beaucoup d'autres; aussi une grande partie de l'eau qui s'y rend s'infiltre-t-elle dans les terres après avoir déposé son limon; et lorsque les pluies font défaut, elles tarissent complétement.

Comme dans les campagnes l'eau des citernes constitue souvent la boisson habituelle, nous allons indiquer les précautions à prendre pour la rendre, sinon tout à fait potable, du moins de meilleure qualité.

Il convient d'abord de maintenir les réservoirs dans un grand état de propreté, et de les recouvrir, à une certaine élévation du sol, de toitures qui, tout en s'opposant à ce que des matières étrangères ne puissent y tomber, n'empêchent pas l'air d'y circuler librement. Lorsque la disposition des lieux le permet, on établit autour des citernes, des *citerneaux* ou excavations remplies de sable fin, qui font l'office de filtres. Par ce moyen, on dépouille les eaux des matières étrangères empruntées au sol qu'elles ont lavé.

Les citernes sont d'un usage fréquent dans un grand nombre de localités : ce n'est pas seulement en France qu'on les rencontre; dans certaines régions de la Suisse, de la Hollande, de l'Allemagne, de l'Autriche et de l'Italie, les habitants n'ont pas d'autre eau que l'eau de pluie recueillie dans des citernes disposées *ad hoc*.

A Venise on paraît prendre plus que partout ailleurs des soins particuliers pour la conservation de l'eau dans les citernes, et voici à cet égard les renseignements qu'en donne M. Savaldori, ingénieur de la municipalité de cette ville[1].

1. *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, t. II, p. 873, 1860.

« Les matériaux constituants d'une citerne sont l'argile et le sable.

« On creuse le sol jusqu'à trois mètres de profondeur : les infiltrations de la lagune empêchent d'aller plus avant ; on donne à l'excavation la forme d'une pyramide tronquée dont la base regarde le ciel.

« On maintient le terrain environnant à l'aide d'un bâti en bon bois de chêne ou de larix, s'appliquant sur le sommet tronqué aussi bien que sur les quatre côtés de la pyramide.

« Sur le bâti en bois blanc, on dispose une couche d'argile pure, bien compacte, bien liée et dont on unit la surface avec un grand soin. L'épaisseur de cette couche est en rapport avec la dimension de la citerne : dans les plus grandes elle n'a pas plus de trente centimètres.

« Cette épaisseur est suffisante pour résister à la pression de l'eau qui sera en contact avec elle, et aussi pour opposer un obstacle invincible aux racines des végétaux qui peuvent croître dans le sol environnant. On regarde comme très-important de ne point laisser de cavité où l'air puisse se loger.

« Au fond de l'excavation, dans l'intérieur du sommet tronqué de la pyramide, on place une pierre circulaire creusée au milieu en fond de chaudron, et l'on élève sur cette pierre un cylindre creux du diamètre d'un puits ordinaire, construit avec des briques sèches bien ajustées, celles du fond seulement étant percées de trous coniques. On prolonge ce cylindre jusqu'au-dessus du niveau du sol en le terminant comme la margelle d'un puits.

« Il y a ainsi un grand espace vide entre le cylindre qui se dresse du milieu de l'excavation pyramidale et les parois de la pyramide revêtues d'une couche d'argile reposant sur le bâti de bois.

« On remplit cet espace avec du sable de mer bien lavé, dont la surface vient affleurer l'argile.

« Avant de couvrir le tout avec le pavé, on dispose aux quatre angles de la base de la pyramide une espèce de boîte en pierre fermée par un couvercle également en pierre et percé de trous. Ces boîtes, appelées *Cassettoni*, se lient entre elles par un petit canal en briques sèches reposant sur le sable, le tout est recouvert enfin par le pavé ordinaire, qu'on incline dans le sens des quatre orifices des angles des *Cassettoni*.

« L'eau recueillie par les toits, entre par les cassettoni, pénètre dans le sable à travers les jointures des briques des petits canaux, et vient se rassembler en prenant son niveau au centre du cylindre creux, dans lequel elle s'introduit par les petits trous coniques pratiqués au fond.

« Une citerne ainsi construite et bien entretenue donne une eau très-limpide et la conserve parfaitement jusqu'à la dernière goutte. »

Quoique la description détaillée des citernes vénitiennes sorte un peu du cadre que nous nous sommes tracé dans cet ouvrage, nous avons cependant tenu à la faire connaître afin que l'usage de ces réservoirs particuliers se répande le plus possible. Il nous semble, en effet, que l'eau soustraite ainsi à l'action des rayons lumineux et solaires doit se conserver dans un état de pureté relativement satisfaisant.

### § VII. — Puits perdus ou Boit-tout.

Dans le voisinage de certaines fabriques, là où la configuration du sol ne permet pas un libre écoulement aux eaux, ou bien par mesure de salubrité, on creuse quelquefois des puits dans lesquels on verse ces eaux insalubres dont on veut se débarrasser : ce sont les puits perdus que dans plusieurs provinces françaises on désigne encore sous le nom de *boit-tout*.

Les boit-tout, dit M. Chevreul [1], n'ont d'efficacité qu'à trois conditions.

La première est que les liquides qu'on y fera couler ne corromperont pas la nappe d'eau potable qui alimente les puits et les services d'eau servant aux usages économiques du pays où les boit-tout seront creusés.

La seconde est que les boit-tout aient leur fond dans une couche parfaitement perméable; autrement le terrain, bientôt saturé, ne permettra plus au boit-tout d'absorber l'eau.

La troisième est que la couche perméable où se rendra l'eau qu'on veut évacuer de la superficie du sol, étant située au dessous de la nappe d'eau qui alimente les puits du pays, cette couche perméable ne conduise pas les eaux dans une nappe

1. A Wurtz. *Recueil des travaux du comité consultatif d'hygiène publique de France et des actes officiels de l'administration sanitaire*, t. I, 1872, p. 227.

d'eau servant à l'économie domestique d'un pays autre que celui où le boit-tout est creusé.

Les puits perdus offrent souvent l'inconvénient de s'obstruer par la présence de matières organiques insolubles qui forment à la surface du terrain une couche imperméable, et partant de répandre dans l'atmosphère des émanations pestilentielles. M. Wurtz pense que pour certaines industries on peut améliorer les conditions de leur emploi en n'y déversant que des liquides préalablement clarifiés par la filtration à travers le sable.

# CHAPITRE XII

## EAUX STAGNANTES

### § Ier. — Mares.

Toutes les fois que l'eau pluviale, en s'épanchant sur le sol, rencontre des excavations imperméables et d'une moyenne étendue, elle s'y fixe et donne lieu aux mares.

Dans les mares, l'eau subit différentes métamorphoses qui modifient considérablement sa constitution, et elle a perdu, après un certain temps, quelques-unes des principales propriétés qui caractérisent les eaux douces potables et celles non habituellement potables. Ainsi, au lieu d'être inodore, limpide, incolore et insipide, elle répand, surtout en été, une odeur plus ou moins fétide et repoussante, provenant de la décomposition des matières végétales ou animales tenues en dissolution ou en suspension. Celles-ci, en réagissant sur les sulfates alcalins et terreux, produisent des sulfures et de l'acide sulfhydrique. Sa couleur tire notablement sur le jaune, le brun ou sur le vert, par suite des innombrables végétaux microscopiques ou des animalcules qui y naissent, vivent et meurent. C'est à la matière qui colore ces eaux que l'on donne le nom de *matière verte de Priestley;* enfin elle laisse au palais une saveur des plus désagréables.

Tous ces caractères, réunis souvent dans l'eau d'une même mare, suffisent pour montrer que dans aucun cas, et malgré

tous les systèmes de purification indiqués jusqu'à ce jour, cette eau, disons-nous, ne peut servir à la boisson, et son emploi conduirait même aux conséquences les plus fâcheuses; tout au plus peut-elle être utilisée pour la boisson des animaux.

Malgré son contact permanent avec l'air ambiant, l'eau des mares n'est jamais aussi aérée que les eaux douces courantes et même que celles des étangs; aussi les poissons y vivent-ils avec difficulté. Les espèces animales et végétales d'un ordre inférieur qui s'y développent et s'y décomposent, absorbent l'oxygène à mesure que celui-ci se dissout à la surface de l'eau, et c'est au sein de leur détritus que se forme l'hydrogène protocarboné auquel on a donné le nom de *gaz des marais*.

### § II. — Étangs.

Les étangs sont, on le sait, des réservoirs d'eau douce à peu près stagnante, situés dans le fond des vallées, ou dans des plis de terrains, et terminés à leur partie inférieure par un barrage.

Quoique placées, en apparence, dans des conditions identiques, les eaux qui forment les étangs sont bien différentes des eaux des mares. Dans ces dernières, tandis que les eaux sont altérées au point que beaucoup de plantes et d'espèces animales ne peuvent y vivre, dans les étangs, au contraire, une partie du règne végétal semble s'être donné rendez-vous. Grâce aux végétaux, qui jouent le rôle de corps assainissants, les animaux y trouvent un milieu propice à leur reproduction et à leur développement.

L'eau des étangs, en raison de son peu de mobilité, et quoiqu'en contact direct avec l'atmosphère, paraît moins aérée que les eaux courantes et même que certaines eaux de puits et de fontaines. M. Morren a montré que l'air dissous y était moins riche en oxygène que dans les eaux des rivières du Maine et de la Loire. Ce chimiste a vu encore que la proportion de l'acide carbonique et de l'oxygène variait avec les heures de la journée, le jour et la nuit, la présence ou l'absence de plantes aquatiques.

D'après des expériences très-intéressantes de M. Dehérain, l'eau d'un étang du domaine de Grignon qui était entièrement recouverte de lentilles d'eau, et dans laquelle les poissons

ne pouvaient vivre contenait en dissolution un gaz composé de :

| | |
|---|---|
| Azote. . . . . | 59,62 |
| Acide carbonique . . . . | 40,38 |
| | 100,00 |

Ainsi, tout l'oxygène avait disparu par suite du développement des plantes submergées ou surnageantes, et de plus une partie des sulfates s'y réduisaient incessamment, puisqu'une forte odeur d'hydrogène sulfuré se répandait autour de l'étang.

On conçoit donc que, contenant presque toujours des matières limoneuses en suspension, qui augmentent ou diminuent suivant l'état de sécheresse ou d'humidité de l'atmosphère, et surtout des quantités très-notables de matières organiques en dissolution apportées par les vents ou fournies par les eaux courantes, l'eau des étangs ne puisse servir de boisson à l'homme ; aussi la classe-t-on avec raison parmi les eaux non potables.

Quant à sa constitution chimique, aucune règle générale ne peut lui être assignée, car elle diffère suivant la saison, la quantité de végétaux qui s'y développent, sa position, son volume ; suivant qu'on la puise vers le barrage ou à la partie supérieure ; et enfin suivant la nature des eaux douces qui alimentent les étangs.

La température de l'eau d'un étang, comme du reste toutes les eaux qui recouvrent le sol sous un certain volume, et surtout les eaux stagnantes, n'est jamais identique dans toute l'étendue de sa masse. Ainsi, tandis que pendant l'hiver sa superficie se change en eau solide ou glace, sa partie inférieure est toujours à quelques degrés au-dessus de zéro, ou liquide. Dans l'été, c'est le contraire qui a lieu ; il suffit d'y plonger une partie du corps pour s'apercevoir que les couches basses sont plus froides que la surface.

### § III. — Marais souterrains.

Les eaux qui ont traversé les premières couches végétales du sol et qui ont rencontré ensuite des couches imperméables, comme des bancs d'argile ou de craie, produisent par suite de leur séjournement indéfini, de véritables marais souterrains

non moins préjudiciables à la santé publique que les eaux stagnantes des mares les plus corrompues.

Dans la Sologne, et dans les Landes de la Gascogne, en France; sur un grand nombre de points de l'Algérie et de l'Italie, il existe beaucoup de ces marais souterrains produits par l'absence à peu près complète de déclivité du sol; ces eaux ainsi accumulées n'ont d'autre moyen d'écoulement que leur évaporation sous l'influence du calorique ambiant, et, comme elles sont très-saturées de matières organiques, elles entraînent, dans l'espace, des miasmes organiques délétères, tandis qu'elles abandonnent vers les portions les plus superficielles du sol d'autres matières organiques qui, pendant les chaleurs de l'été, sont dans un état permanent de fermentation. L'application du drainage dans plusieurs des contrées que nous venons de nommer a eu pour résultats de rendre à la culture des étendues considérables de marais souterrains et surtout de les assainir; le temps n'est peut-être pas éloigné de nous où les foyers de maladies produits par ces marais, finiront par disparaître entièrement.

### § IV. — Lacs d'eau douce.

On définit un lac, un grand amas d'eau douce stagnante renfermé dans les terres; mais cette désignation ne saurait être prise dans sa généralité. On donne encore ce nom au confluent de certaines rivières avec les mers, et aux réservoirs d'eau situés sur les montagnes et qui ont un écoulement. Il convient donc de distinguer les premiers, qui sont ordinairement des réservoirs d'eau pluviale, et quelquefois de sources, des seconds, qui résultent de l'accumulation des eaux douces courantes, suivant l'espace que le sol leur présente.

L'eau stagnante des lacs est remarquable par sa limpidité, et cela se conçoit lorsqu'on sait que son récipient a souvent une profondeur considérable et que le contenu, doué d'une immobilité à peu près complète, a pu laisser précipiter toutes les matières étrangères qu'il tient accidentellement en suspension. Elle est non moins remarquable par la petite quantité de principes minéraux et organiques; aussi, dans certaines localités où elle est placée, la considère-t-on comme eau potable.

L'eau du lac de Loch-Katrine situé dans le comté de Perth,

en Écosse, et que Walter-Scott a rendu célèbre par son roman de *La Dame du Lac*, est peut-être la plus pure de toutes les eaux naturelles : une analyse a montré, en effet, que dans 70,000 parties d'eau, il n'existait pas plus de deux parties de matières minérales.

M. Vogel, se basant sur la différence de composition qui existe dans l'eau de la mer, suivant la profondeur, a confirmé ce résultat avec les eaux du lac de Starnberg. Ce chimiste a fait encore l'intéressante découverte que dans les eaux de ce lac les substances minérales augmentaient avec la profondeur, tandis que les matières organiques diminuaient avec elle. Ainsi les matières minérales seraient aux matières organiques dans le rapport suivant :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| à 0 | mètres de profondeur | :: | 100 | : | 59 |
| à 30 | — — | :: | 100 | : | 53 |
| à 100 | — — | :: | 100 | : | 50 |

L'eau courante des lacs provenant des rivières est loin de posséder la limpidité et la pureté de l'eau stagnante de ces mêmes réservoirs. Fournie par les grands cours d'eau, elle est généralement trouble et notablement chargée de principes minéraux et organiques empruntés au sol qu'elle a lavé dans l'origine. On a constaté toutefois que la somme du résidu était moindre que celle des eaux courantes proprement dites; nous pouvons citer comme exemple l'eau du lac de Grand-Lieu (Loire-Inférieure) qui, provenant des ruisseaux et des rivières, la Boulogne, l'Ognon, le Tenu et la Logne, se déverse dans la Loire par l'Acheneau. Ce réservoir, le plus grand de la France, contient, d'après MM. Bobierre et Moride, de l'eau trouble d'odeur marécageuse et très-peu minéralisée. Elle paraît tout à fait dépourvue de sulfate.

Tous les lacs ne sont pas circonscrits dans les terres basses; on en connaît un certain nombre situés sur des montagnes très-élevées : ce sont, à proprement parler, des puits d'eau stagnante alimentés par les eaux atmosphériques. Comme l'eau n'a eu que le contact des roches granitiques elle est toujours limpide et peu minéralisée. Quelques-uns ont même un écoulement à peu près constant, tel est le lac Pavin situé sur une crête du mont Dore. Ce bassin, que l'on ne peut mieux comparer qu'à

un vaste entonnoir, d'une profondeur considérable, creusé dans la lave, est muni sur l'un de ses côtés d'une échancrure par laquelle déborde le trop-plein, qui va, de cascade en cascade, et d'une manière permanente, se jeter dans l'Allier. L'eau qu'il contient est d'une limpidité extrême, marque 6 à 7° C, et est potable.

Maintenant on est en droit de se demander si les lacs situés sur les montagnes sont exclusivement alimentés par les eaux pluviales; s'il en était ainsi, plusieurs d'entre eux n'auraient pas d'écoulement permanent, ou bien cesseraient de couler lorsqu'il n'a pas plu depuis un certain temps. Pour expliquer l'origine de cette eau, on a imaginé une théorie spéciale, celle d'un siphon renversé qui verserait son coutenu de bas en haut, autrement dit, d'une vallée au sommet d'une montagne. Mais tout porte plutôt à supposer que l'eau provient de sources ou courants souterrains, s'infiltrant à travers les fissures d'autres montagnes avoisinantes plus élevées, ou de sources intérieures situées au-dessous de la surface de l'eau. Dans le premier cas se trouve, par exemple, le lac Pavin (Puy-de-Dôme). Ce lac placé à 1,202 mètres d'altitude absolue, est alimenté par des sources très-belles marquant 5° cent. qui jaillissent de montagnes environnantes encore plus élevées, puisqu'il est creusé au pied d'une montagne volcanique moderne qui atteint 1,415 m. Il est probable que plusieurs lacs du massif des Hautes-Vosges, qui sont accumulés à toutes les hauteurs, depuis le fond des vallées jusqu'au-dessus de la ligne de faîte, s'alimentent comme les lacs de l'Auvergne.

Parmi les lacs des montagnes, qui s'alimentent par ascension, on cite le lac du Bouchet, situé à 15 kilomètres du Puy, et à une altitude de 1,197 m. Ce réservoir d'eau qui n'a pas moins de 3 kilomètres de circonférence et une profondeur de 27 mètres, ne reçoit pas, de l'extérieur, le moindre filet d'eau, si ce n'est celle de l'atmosphère; nulle part, on n'aperçoit le plus petit écoulement, et tout fait supposer qu'il s'alimente par des sources intérieures, abondantes, qui existent au-dessous de la surface de l'eau.

On a observé que, de tous les réservoirs naturels d'eau douce, les lacs étaient ceux qui, pendant l'hiver, gelaient à une plus grande profondeur. C'est dans les lacs que de Saussure et de la Bêche ont entrepris leurs expériences tendant à prouver que

la température de l'eau décroissait en raison de la profondeur, comme le montre le tableau suivant.

| | | TEMPÉRATURE à la surface. Cent. | TEMPÉRATURE au fond. Cent. | Profondeur en pieds. |
|---|---|---|---|---|
| Lac de Genève. | 6 février 1777 . . . | + 5°,6 | + 5°,4 | 950 |
| | 5 août 1779 . . . . | 21°,2 | 6°,1 | 150 |
| — de Thun (7 juillet 1783). . . . . | | 19°,0 | 5°,0 | 350 |
| — de Brientz (8 juillet 1783). . . . . | | 19°,4 | 4°,8 | 500 |
| — de Lucerne (28 juillet) . . . . . | | 20°,3 | 4°,9 | 600 |
| — de Constance (25 juillet 1781) . . . | | 18°,1 | 4°,3 | 370 |
| — Majeur (19 juillet 1783). . . . . | | 25°,0 | 6°,7 | 335 |
| — de Neufchâtel (17 juillet 1779). . . | | 23°,1 | 5°,0 | 325 |
| — de Brienne (20 juillet 1779). . . . | | 20°,7 | 6°,9 | 217 |
| — d'Annecy (14 mai 1780) . . . . . | | 14°,4 | 5°,6 | 163 |
| — du Bourget (9 octobre 1784). . . . | | 17°,0 | 5°,6 | 240 |

# CHAPITRE XIII

## FORMES DIVERSES DE L'EAU SOLIDE

### § Ier. — Grêle et grésil.

La grêle et le grésil sont à l'eau solide ce que la pluie est à l'eau liquide.

La théorie de la formation de ces météores aqueux a fourni à quelques physiciens le sujet d'observations très-remarquables et les plus contradictoires. Ainsi, pour les uns, la grêle résulte de la congélation subite des gouttes de pluie qui tombent de l'atmosphère en traversant des couches très-froides. Pour les autres, à la tête desquels se place Volta, l'électricité émise par des nuages venant de directions opposées, ferait seule les frais de la transformation de l'eau liquide en eau solide ou grêlons. Ils s'appuient principalement sur ce que, pendant les averses qui amènent la grêle, les phénomènes électriques et atmosphériques sont à leur maximum d'intensité. Enfin, suivant M. Stroubo, la grêle serait la conséquence d'une trombe préexistant dans les régions supérieures entre deux nuages orageux ayant des électricités contraires, ou entre un nuage et la terre.

L'hypothèse la plus vraisemblable, et nous pouvons dire la

plus généralement accréditée, veut que le grésil qui se produit dans les régions les plus hautes, comme les plus basses de l'atmosphère, soit en quelque sorte l'embryon de la grêle, et nullement l'effet de l'électricité. De même que l'eau liquide vésiculaire, en se rassemblant pendant sa chute, donne les gouttes de pluie, de même le grésil a une température toujours inférieure à zéro, et en contact avec la vapeur d'eau, augmente de volume et abandonne à l'atmosphère une partie d'eau à l'état de vapeur, tandis qu'une autre partie se congèle. Pendant la vitesse de sa chute, ce météore, comme, du reste, tous ceux qui sont solides, ne cesse pas d'être exposé à l'évaporation et d'éprouver le refroidissement qui en résulte.

La grêle est toujours le résultat de deux nuages superposés et du choc des vents Nord et Sud entre eux; aussi, est-ce vers le contact immédiat de ceux-ci que la grêle se produit en plus grande abondance. De nombreux exemples démontrent que lorsque les nuages allant du Nord au Sud sont arrêtés par des chaînes de montagnes, il grêle plus souvent que dans les plaines, témoin les contrées situées dans les Alpes, et dans lesquelles les grêles sont fréquentes. On arrive ainsi à expliquer pourquoi certaines localités sont plus ravagées que d'autres, et pourquoi, dans un grand nombre de vallées garanties par les chaînes de montagnes, la grêle y est rare, tandis qu'au-dessus elle est abondante; enfin pourquoi il grêle plus souvent dans l'intérieur des terres que sur les côtes.

Si les vents Sud et Nord n'ont éprouvé dans leur course qu'un choc partiel, si par exemple une portion a seulement glissé sur l'autre, une certaine quantité de la vapeur aqueuse apportée par le premier se congèle et se convertit en grésil, puis en grêlons; une autre quantité reste liquide et tombe en pluie. Mais cette explication de la pluie qui accompagne souvent la grêle n'est pas la seule : il peut arriver que des grêlons d'une dimension moindre se soient fondus pendant leur chute; sur le Faulhorn il tombe fréquemment de la grêle, et dans la plaine il pleut. Il en est de même des vallées étroites que surplombent des montagnes élevées; la température ambiante des vallées est toujours assez élevée pour que toute l'eau solide se convertisse en eau liquide, et même en vésicules et en vapeur. Tout le monde sait que sur le sommet des hautes montagnes, et dans

les climats les plus chauds, l'eau solide s'éternise, et qu'il y pleut alors qu'à la base règne le plus beau temps. Dans ce cas, comme dans le précédent, l'eau liquide s'est volatilisée avant d'arriver à la surface du sol.

Tels qu'ils se présentent à nous, les grêlons sont ordinairement sphériques ou à peu près, mais M. Kaemtz croit que, dans l'origine, ils possèdent la forme pyramidale. Voici une observation qui vient à l'appui de cette manière de voir : le 29 mars 1864, dit M. Barral, il est tombé alternativement de la pluie et de la grêle : les grêlons ont offert une forme nettement conique; ils tombaient la pointe en bas ; la base de ces cônes était un peu concave ; la surface latérale était hérissée de petites pyramides à six pans, dressées vers la base et transparentes ; diamètre de la base, 8 à 10 millimètres ; hauteur des cônes, 10 à 13 millimètres. Ces grêlons étaient comme formés de petites pyramides qui seraient venues adhérer les unes aux autres, comme dans la cristallisation en *trémies*, à la surface d'une dissolution saturée de chlorure de sodium. Regardés par la base, les grêlons étaient transparents ; ils étaient très-durs et d'un poids de 180 à 250 milligrammes.

La modification dans la texture des grêlons vient d'abord du mouvement rapide de rotation dont ils sont animés pendant la chute, puis des chocs réitérés qu'ils subissent entre eux ; aussi, lorsqu'on les examine attentivement, s'aperçoit-on que leurs arêtes sont comme usées par le frottement ; en s'entre-choquant de la sorte, et peut-être aussi par la grande vitesse avec laquelle ils traversent les couches d'air, les grêlons occasionnent un bruit qui couvre parfois celui du tonnerre. La grosseur des grêlons varie depuis le volume d'un pois jusqu'à celui d'une noisette : pendant quelques orages violents, on en a signalé dont le volume égalait celui d'une grosse noix, et même d'un œuf de poule. Quand à ceux pesant 150, 200, 300 et 500 grammes indiqués dans les écrits des auteurs, tout porte à croire qu'ils étaient formés par la réunion de plusieurs d'entre eux. Au lieu d'être sphériques, ces derniers ont quelque ressemblance avec un disque aplati, muni sur ses bords de nombreuses aspérités, ou bien encore de galets épineux. Les grêlons les plus gros tombent toujours l'été, époque où l'air est le plus saturé d'humidité.

Un grêlon se compose d'un noyau intérieur arrondi, blanc mat, et de couches de glace presque transparente. Les couches indiquent bien, par leur disposition, par les bulles d'air, et quelques matières organiques et minérales qu'elles contiennent, leur accroissement suivant le milieu où elles se sont produites.

On regarde encore les grêlons comme amorphes, cependant une observation de M Boisgiraud tendrait à démontrer que ce météore solide peut, comme la neige, prendre une forme cristalline subséquente. Quelques grêlons, tombés à Toulouse le 8 juillet 1834, offraient, lorsqu'on les brisait en deux parties, une texture radiée allant du centre à la circonférence.

Nous savons déjà que le grésil des régions élevées de l'atmosphère est sans doute l'origine de la grêle ; mais il se forme aussi dans les régions basses, toutes les fois que la température de celles-ci est au-dessous de 0° et que les vents contraires s'entre choquent par raffales. M. Kaemtz pense que les coups de vent ou raffales sont une condition indispensable à la formation du grésil. « Sur les Alpes, dit-il, j'ai vu que la neige se transformait en petits corps sphériques ou pyramidaux, dès que le vent soufflait par raffales. Du moment que celles-ci venaient à cesser, la neige tombait sous la forme de flocons. » D'après le même auteur, le grésil cristallise en pyramide à trois pans. Il est en grains arrondis compactes, presque opaques, très-denses, aussi se précipite-t-il sur le sol avec une grande vitesse. Comme il est produit par des coups de vent, il affecte pendant sa chute une direction oblique; enfin il tombe surtout dans les premiers jours du printemps et pendant des orages peu violents.

Nous aurons peu de chose à dire sur la proportion et la nature des gaz et des matières organiques et inorganiques condensés dans les grêlons et le grésil. Aucune expérience directe n'est venue, jusqu'à ce jour, montrer les rapports qui existent chimiquement entre l'eau de pluie et de neige, et l'eau provenant des grêlons et du grésil. M. Boisgiraud a seulement signalé, qu'après leur liquéfaction, ils donnaient de l'eau un peu trouble, qui déposait avec le temps un léger précipité grisâtre, constitué par des matières soustraites à l'atmosphère. M. Lecoq a aussi remarqué que l'eau de la grêle était loin

d'être pure; enfin, M. Boussingault a montré qu'un litre d'eau de cette origine, recueillie à Paris, contenait $2^{mg},08$ d'ammoniaque et $0^{mg},83$ d'acide nitrique.

### § II. — Verglas.

Le verglas est toujours le résultat de la congélation de l'eau de pluie sur la surface de la terre, amenée à la température au-dessous de 0° par les vents du Nord. L'eau pluviale, à mesure qu'elle s'épanche, se prend en masse solide, transparente, luisante, uniforme, quelles que soient les aspérités du terrain où elle tombe, ce qui le fait ressembler à un vaste miroir de glace d'une épaisseur de plusieurs millimètres. Le verglas a, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, la plus grande ressemblance avec la glace proprement dite.

### § III. — Gelée blanche.

Dans notre climat, au printemps et à l'automne, lorsque la température du sol et des corps qui l'avoisinent se trouve ramenée, par suite du rayonnement, au-dessous de 0°, l'eau à l'état de vésicules ou brouillards, se précipite et se congèle sous la forme de cristaux blancs, lanugineux : c'est ce qu'on appelle la *gelée blanche*.

La gelée blanche n'est que la rosée solidifiée ; comme cette dernière, elle se forme toujours pendant la nuit ou le matin et quand le ciel est calme et serein. Elle peut encore se produire dans l'atmosphère et rester suspendue jusqu'à ce que les courants aériens la précipitent sur le sol et sur tous les objets qu'elle rencontre.

Ce phénomène s'observe, par exemple, lorsqu'après plusieurs jours de froid les vents du Sud arrivent par les temps brumeux, comme dans les régions polaires.

La gelée blanche imprime son cachet sur tous les corps qui la reçoivent; ainsi la partie supérieure des végétaux se trouve distendue par la congélation partielle de l'eau que ceux-ci renferment intérieurement. Une brusque élévation de température amenée par un rayonnement solaire; en faisant passer l'eau solide à l'état liquide, brise les cellules organiques et fait

périr la plante. Si, au contraire, la gelée fond peu à peu, les cellules reviennent insensiblement à leur état normal, et les végétaux n'en subissent aucune atteinte.

M. Boussingault, analysant la gelée blanche formée loin de Paris, au Liebfrauenberg, a trouvé qu'elle renfermait par litre d'eau 0gr,58 d'acide nitrique.

### § IV. — Givre.

Le givre diffère de la gelée blanche en ce qu'il n'est pas seulement produit par la congélation des brouillards, mais encore par toutes les vapeurs aqueuses qui tombent le jour ou la nuit dans un milieu dont la température est inférieure à 0°.

Tandis que la gelée blanche est toujours en couche excessivement mince, le givre, par suite de l'accumulation successive des couches d'eau congelée, a une épaisseur plus grande, au point de faire incliner vers le sol les branches des arbres, et surtout les feuilles et les tiges des plantes qui en sont chargées. On lui donne encore le nom de *frimas*.

La plupart des auteurs ont désigné sous le nom de glace l'eau solide qui couvre pendant l'hiver les vitres des fenêtres des appartements habités. Nous croyons cependant qu'elle doit être comprise parmi le givre, tel qu'il se forme dans l'atmosphère ambiante. En effet, comme le givre ordinaire, cette variété d'eau solide est le résultat de la congélation des vapeurs aqueuses confinées dans les appartements sous l'influence de l'abaissement de température du dehors. En se déposant sur les vitres, l'eau solide commence par donner une très-légère couche amorphe ; puis, par l'addition d'une nouvelle quantité de vapeur d'eau, des aiguilles apparaissent qui vont toujours en augmentant jusqu'à ce que le tout se prenne en masse, dessiné en forme de barbes de plume, de feuilles brillantes, enfin d'arabesques les plus variées et les plus bizarres.

### § V. — Neige.

La neige est, de toutes les formes solides de l'eau, celle qui se produit dans les régions les plus élevées de l'atmosphère. Mais, pour que ce changement ait lieu, il faut d'abord que l'eau en vapeur passe à l'état liquide vésiculaire : les vésicules

aqueuses, sous l'influence de la raréfaction de l'air et de l'abaissement subit de la température, cristallisent en aiguilles prismatiques fines et déliées. A l'instar des gouttelettes de pluie, les aiguilles se soudent entre elles pendant leur chute, acquièrent par cela même une densité plus grande, et s'offrent à nous en flocons légers, poreux et d'une extrême blancheur.

D'après W. Scoresby, les formes cristallines que peut prendre la neige réunie en flocons ne s'élèvent pas à moins de cent, mais qui peuvent toutes être ramenées à cinq types principaux [1], représentant : 1° des lamelles minces; 2° un noyau sphérique ou plan hérissé d'aiguilles ramifiées; 3° des aiguilles fines ou des prismes à six pans; 4° des pyramides à six faces; 5° des aiguilles terminées à une de leurs extrémités ou à toutes les deux par une petite lamelle.

Dufrénoy a observé pendant l'hiver de 1838, époque où le thermomètre est resté longtemps au-dessous de 10 degrés, une curieuse transformation dans la structure cristalline de la neige : tombée à l'état de lamelles floconneuses le 6 février, elle était, le surlendemain, en lames cristallines offrant six rayons qui divergeaient d'un noyau central; le troisième jour, le noyau, parfaitement hexagonal, présentait un clivage dans le sens de la base du prisme [2].

Les flocons sont d'autant moins volumineux que la température de l'air est plus basse, et cela se comprend, puisque plus il fait froid, moins il y a de vapeur d'eau dans l'atmosphère. Sous notre latitude, la neige est plus abondante lorsque le vent du Midi souffle, parce que l'air plus chaud et saturé d'humidité, rencontrant dans les régions élevées les courants aériens qui viennent du Nord et ont, par conséquent, traversé de grandes masses de glace, laisse congeler les vapeurs aqueuses qu'il contient; ensuite, elle prend le plus souvent la forme d'une étoile à six rayons ou lames minces, transparentes, hérissées ou non de points, parallèles (*fig.* 13. 1 et 2).

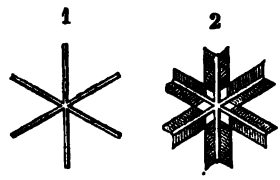


Fig. 13.

1. L. F. Kaemtz. *Cours complet de météorologie*, Paris, 1858, p. 120.
2. Dufrénoy. *Traité de minéralogie*, t. II, p. 55, Paris, 1856.

Lorsque l'air est calme, la forme cristalline est parfaitement régulière, mais à mesure que le froid augmente et que l'air est agité, la cristallisation devient plus compliquée.

La quantité de neige qui tombe dépend surtout de la différence d'humidité de deux courants d'air qui se rencontrent. Tout le monde sait que plus on s'élève dans l'atmosphère, plus la température s'abaisse et plus l'air est raréfié; il en résulte qu'en toute saison les montagnes les plus élevées ne reçoivent pas d'eau liquide, mais de l'eau solide ou neige que le soleil le plus ardent ne parvient pas toujours à dissiper; c'est ce qu'on appelle les neiges éternelles ou perpétuelles qu'il est important de distinguer des glaciers, ainsi que nous le verrons plus loin.

Déjà de Saussure avait montré que l'air emprisonné dans les pores de la neige était moins riche en oxygène que l'air atmosphérique : Bichoff estime que l'air de la neige des Alpes ne contient pas plus de 10 à 11 pour 100 d'oxygène. Les expériences de ces savants ont été reprises depuis par M. Boussingault et l'ont conduit au résultat suivant.

L'air de la neige du Chimboraço a donné 17 pour 100 d'oxygène, et celui de la neige recueillie à peu près au niveau de la mer :

Oxygène : 18,6 — 18,8 — 19,0.

D'où M. Boussingault conclut que, pendant la fusion de la neige, l'eau qui s'en dégage renferme, à Paris comme sur les Alpes et sur les Andes, sauf la petite différence provenant des erreurs d'observation inhérentes à ce genre d'analyse, à peu près autant d'oxygène que l'air atmosphérique.

Ce résultat est fort remarquable en ce qu'il démontre, contrairement à l'opinion de Dalton, que la composition chimique de l'air est la même dans les régions basses comme dans les régions élevées. Il prouve en outre que l'air de la neige est moins riche en oxygène que celui dissous dans les eaux courantes. Nous rappellerons ici que d'après Gay-Lussac et de Humboldt l'air de l'eau de la Seine et celui de l'eau de pluie contient 31 à 32 pour 100 d'oxygène.

L'air adhère fortement à la neige et pénètre jusque dans ses moindres cristaux; aussi ne s'en dégage-t-il que pendant la

fusion; c'est lui qui donne aux flocons cette teinte opaque et très-blanche qu'on leur connaît.

Formée dans les régions élevées de l'atmosphère, la neige doit renfermer la plupart des matières salines et autres que nous avons signalées dans l'eau de pluie. Ainsi, M. Boussingault a trouvé qu'un litre d'eau de cette nature, tombée dans le mois de mars à Paris, renfermait $0^{mg},70$ d'ammoniaque, et en moyenne $1^{mg},023$ d'acide nitrique, d'après dix-neuf observations. Pour M. Meyrac, les réactifs y décèlent la présence de chlorure, mais en moindre quantité que dans les eaux de pluie; elles sont aussi plus chargées de matières organiques. Enfin ce chimiste y a signalé l'existence de traces légères d'iode.

M. Struve a annoncé que de la neige tombée en Amérique colorait en bleu le papier ozonométrique, d'où il a conclu qu'elle contenait de l'ozone. M. Houzeau opérant avec de la neige recueillie à Rouen, mais par un procédé différent et plus sûr que celui de M. Struve, est arrivé à un résultat négatif. Cependant M. Houzeau ne paraît pas éloigné de croire que les eaux météoriques de certains climats, comme l'Amérique, peuvent varier de nature et contenir de l'ozone.

La neige est, comme la pluie, d'autant plus pure qu'elle s'est déposée sur les parties les plus élevées des plaines et loin des populations. M. Pouchet, qui s'est livré, sur les glaciers des Alpes et sur les neiges éternelles des Pyrénées et de l'Etna, à des expériences très-intéressantes, a montré que la neige dans les plaines, aux environs de nos grandes cités, contenait beaucoup de corpuscules organiques; c'est ainsi qu'on y rencontre des vestiges de tout ce qui est employé par la civilisation; de la fécule et des parcelles de pain; des débris de nos vêtements et de nos habitations; du charbon en poudre impalpable; mais proportionnellement peu de matières minérales enlevées au sol.

Vers la limite des neiges éternelles, ou sur la région inférieure des glaciers, la neige contient, de place en place, des amas de corpuscules composés en grande partie de particules minérales de diverses couleurs enlevées aux vallées voisines et de débris de végétaux; il n'y existe presque plus de débris de nos vêtements ou de nos aliments; la fécule y est très-rare.

Enfin, la neige la plus pure, celle qui provient de la cime des

hautes montagnes, ne renferme presque plus de corpuscules; aussi quand elle se fond, le liquide qu'elle donne est-il parfaitement incolore. Tout au plus y reconnaît-on quelques débris de nature minérale transportés par les vents, jusques dans les parties les plus élevées.

L'analyse quantitative de l'eau de la neige n'a été entreprise, jusqu'à ce jour, que par M. Eug. Marchand (de Fécamp). En voici le résultat :

*Eau de neige provenant de l'atmosphère océanique et amenée par un vent de Nord-Ouest.*

| | |
|---|---|
| Chlorure de potassium. . . . . | Indices douteux. |
| — de sodium . . . . . | 0,017037 |
| — de magnésium . . . . . | Traces. |
| Iodure et bromure alcalins . . . . | Traces. |
| Bicarbonate d'ammoniaque. . . . . | 0,001290 |
| Nitrate d'ammoniaque . . . . . | 0,001447 |
| Sulfate de soude anhydre . . . . . | 0,015627 |
| — de magnésie. . . . . | Traces. |
| — de chaux . . . . . | 0,000877 |
| Matière organique animalisée contenant du fer et du calcium . . . | 0,023846 |
| Eau pure . . . . . | 999,039876 |
| | 1000,000000 |

La neige apparaît quelquefois avec une teinte rougeâtre. Sur les Alpes, au Spitzberg, au Groënland, et surtout dans la Nouvelle Shettland du Sud, les montagnes, à certaines époques de l'année, semblent avoir endossé sur plusieurs de leurs points un vaste manteau de pourpre. Les expériences chimiques et microscopiques ont prouvé à Wollaston, à de Candolle et à Thenard que cette coloration était due, comme les pluies de sang, à un genre particulier de champignons qui ne fructifient que sur la neige, l'*uredo nivalis*. M. Bauër a en effet reconnu que, plongé dans l'eau ordinaire, l'*uredo nivalis* s'accroît jusqu'à maturité, mais reste incolore : si on le place alors sous la neige, il devient rouge, preuve évidente de sa fructification dans ce milieu seulement.

Mais la neige doit aussi la teinte rouge ou rosée qu'elle possède quelquefois à la présence de certains sables ou de matières terreuses colorées par du sesquioxyde de fer. Ainsi, pendant les nuits si exceptionnellement froides du mois de février 1870, il est tombé à Montcalieri (Italie) de la neige qui

contenait de la silice et du peroxyde de fer provenant du sable du Sahara, d'après M. Tary.

### § VI. — Neiges éternelles et glaciers.

Sur les montagnes élevées, et surtout dans les régions polaires, la neige forme des plaines immenses que la température des mois les plus chauds de l'année ne parvient pas à faire disparaître. Ce sont les neiges éternelles ou perpétuelles que le voyageur rencontre, en Europe, au Mont-Blanc; en Amérique, dans les cordillières des Andes; en Asie, aux monts Himalayas.

On donne le nom de *limite* au point des montagnes où la neige ne fond jamais, et on remarque que ce point est d'autant plus élevé qu'on se rapproche davantage de l'équateur.

Pendant longtemps on a cherché s'il n'existait pas quelque relation entre la limite inférieure des neiges perpétuelles et le climat de chaque localité. Ainsi, d'après M. Bouguer, l'altitude ou la température *annuelle* est à zéro, tandis que d'après de Humboldt cette limite serait celle où la température *estivale* est zéro. Mais comme la température moyenne de l'année et de l'été, à la limite des neiges éternelles varie d'une contrée à une autre, M. Renou est d'avis que la *limite est l'altitude où la température moyenne de la moitié de l'année la plus chaude de l'année est zéro.*

Les neiges éternelles donnent naissance aux glaciers de la manière suivante, d'après M. Kaemtz [1] : « Qu'on se représente deux montagnes de 3,000 mètres de haut, séparées par une vallée profonde; pendant l'hiver, des masses de neige considérables y sont accumulées par les vents ou précipitées sous forme d'avalanches. Au printemps, la chaleur du soleil devient assez forte pour pouvoir fondre la neige; l'eau, produit de cette fusion, pénètre entre les cristaux et les remplit en partie de bulles d'air. S'il gèle la nuit suivante, ce qui arrive toutes les nuits dans ces hautes régions, l'eau se combine avec les flocons de neige et ceux-ci se transforment en granules de glace transparente. Les bulles d'air empêchent le glacier de se transformer en une masse compacte ; le jour suivant le soleil

1. Kaemtz. *Cours complet de météorologie.* Paris, 1858, p. 211.

agit de nouveau, la croûte se ramollit, les grains les plus petits se fondent en eau, puis se réunissent la nuit suivante aux plus gros, qui s'accroissent ainsi successivement. Si la masse de neige accumulée a une grande puissance et que l'été soit sans chaleur, elle ne se fond pas entièrement, mais se transforme en *nevé* [1]. Si la fusion et les congélations successives d'une masse de neige se renouvellent pendant plusieurs années, il se forme alors un nouveau glacier, comme on l'a souvent observé dans les Alpes; la grandeur des fragments augmente, et quoiqu'ils soient séparés par de l'air et de l'eau encore liquide, cependant leur union est assez intime pour former une masse compacte. »

« Une fois à l'état de glaciers, les neiges perpétuelles ne restent plus immobiles, elles glissent sur leur base d'abord, par leur plus grande densité, par l'eau liquide qui, en filtrant à travers leur masse jusqu'à la partie inférieure, les détache ainsi du sol, puis par l'effet de la chaleur terrestre; tout conspire donc à faire descendre le glacier dans les plaines, où sa présence au milieu des forêts et des champs cultivés, est un sujet d'étonnement pour tous les voyageurs. Ces glaciers descendent d'autant plus bas que les montagnes d'où ils proviennent sont plus élevées, parce que les masses de neige qui s'accumulent à leur sommet sont plus considérables et réparent les pertes que la fusion fait éprouver à l'extrémité inférieure du glacier. »

Les bandes de glace ne sont pas d'une teinte uniforme dans toutes les parties de leur masse; le plus ordinairement on y découvre des rubans verticaux, alternant avec des bandes de glace blanche, et qui varient depuis quelques millimètres jusqu'à cinq et six centimètres. Voici comment M. Tyndall explique ce phénomène.

La glace des glaciers, surtout à moitié route entre leur extrémité inférieure et leur origine dans les montagnes, est d'une teinte blanchâtre, due au grand nombre de petites bulles d'air qu'elle contient; ces bulles, sans nul doute, sont le résidu de l'air primitivement emprisonné dans les interstices de la neige qui a formé le glacier; à travers cette masse blanchâtre, on aperçoit

1. On donne le nom de *nevé* à la surface du glacier qui est composée de grains arrondis, et de la grosseur d'une noix jusqu'à celle d'un pois.

d'innombrables bandes parallèles de glace plus transparente, présentant d'ordinaire une belle couleur bleue et donnant à l'ensemble une apparence lamellée. Cette coloration est due à ce que les bulles d'air, répandues dans la masse entière avec une si grande profusion, ne se trouvent pas dans les veines, ou du moins n'y existent qu'en très petit nombre [1].

Ces amas de neige subissent, lorsqu'ils sont descendus des montagnes élevées, toutes les intempéries des saisons; pendant l'été ils fondent presque en totalité, et l'eau qui en résulte, suivant la configuration du terrain, vient grossir le lit des rivières et des fleuves. Une partie de l'eau du Léman n'a pas d'autre origine, et on sait que les crues abondantes du Rhône pendant la saison estivale sont dues aux glaciers qui stationnent sur les montagnes de la Suisse pendant tout l'hiver.

Les observations qui précèdent, quoique appartenant plus exclusivement au domaine de la météorologie, étaient nécessaires pour bien faire comprendre la nature des gaz et autres substances que l'eau solide a pu condenser dans ses pores.

L'eau qui s'écoule des glaciers n'est pas d'une pureté parfaite : d'après les recherches de M. Ch. Martins, elle est toujours notablement chargée de limon, provenant de la pulvérisation des roches que ces masses ont détachées. M. Dolfus a trouvé qu'un mètre cube d'eau, prise à la surface, entraînait 142 grammes de poudre impalpable.

## § VII. — Glace.

Pendant les froids vifs et soutenus, et lorsque la température ambiante est inférieure à 0°, les eaux courantes et stagnantes se congèlent jusqu'à une certaine profondeur : c'est ce qu'on désigne sous le nom de *glace*.

La congélation de l'eau commence toujours par la surface, contrairement à ce qui a lieu avec la solidification par refroidissement des corps fusibles, tels que la paraffine, le bismuth, le nitrate de potasse, etc. Pendant ce passage de l'eau liquide en eau solide il se produit deux phénomènes concomitants, une solidification et un dégagement de chaleur, sans qu'on puisse

1. Tyndall. *Presse scientifique des Deux-Mondes*, t. III, p. 536, 1861.

reconnaître celui de ces deux phénomènes qui est cause de l'autre, car ils commencent en même temps et finissent ensemble.

Placée dans des conditions ordinaires, l'eau se congèle au zéro du thermomètre : mais si on l'abandonne à elle-même et dans un état de repos absolu, la congélation ne peut avoir lieu qu'à 10 et 12° — 0. Dès qu'on l'agite, elle se prend en masse de la même manière qu'une solution sursaturée de sulfate de soude, renfermée hermétiquement dans un tube, cristallise si l'air intervient.

Pendant qu'elle est soumise à l'action du froid, l'eau diminue peu à peu de volume jusqu'à 4° + 0; mais à 0°, point où elle se congèle, elle est à son maximum d'expansion. On a calculé qu'en devenant solide l'eau avait augmenté de 1/10 environ de son volume, et sa force d'expansion est telle qu'elle fait éclater les corps métalliques les plus résistants dans lesquels on la laisse se congeler. Tout le monde connaît les expériences des académiciens de Florence au dix-septième siècle qui, ayant fait geler de l'eau dans une sphère de cuivre, la virent éclater; et cependant, au dire de Muschenbroeck, l'effort nécessaire pour briser la sphère pouvait être évalué à 13, 860 kilogrammes.

Si, pendant sa congélation, l'eau rencontre un obstacle qui s'oppose à sa dilatation, elle peut rester liquide à des températures très-basses. Personne n'ignore cette expérience imaginée pour la première fois en 1721 par Fahreinheit, qui consiste à fermer à la lampe une petite ampoule pleine d'eau et qu'on expose ensuite à la température de 9 à 10° — 0. L'eau demeure liquide parce qu'elle ne peut se dilater, mais dès qu'on brise la pointe de l'ampoule on voit aussitôt de la glace se former.

Despretz a vu de l'eau demeurer liquide dans un tube thermométrique à la température de 20° — 0.

M. Boussingault a eu récemment l'occasion de répéter sur une plus grande échelle l'expérience de Fahreinheit, et il a remarqué que de l'eau placée dans un canon d'acier qu'elle remplissait exactement ne s'était pas congelée malgré son exposition à un froid de 20° — 0, mais dès qu'on eut ouvert par une température de 9° — 0 le canon métallique, en un mot lorsqu'on eut supprimé la pression, l'eau se congéla instantanément. M. Boussingault observa en outre que le cylindre de

glace qui était dans le canon contenait dans son axe une rangée de petites bulles d'air.

En isolant l'eau de tout contact solide, en plaçant ce fluide dans un milieu qui ait la même densité et qui ne forme pas de mélange aqueux, M. Dufour a pu obtenir beaucoup plus sûrement le retard de la congélation. L'eau, dans un mélange en proportions convenables de chloroforme et d'huile d'amandes douces prend la forme de sphères parfaites et se maintient en équilibre dans l'intérieur du mélange. Si l'on refroidit ce mélange, on remarque que l'eau; dans cet état globulaire, et dans cet isolement de tout solide, ne gèle jamais à 0° ; sa température s'abaisse à 6 degrés, 10 degrés, etc., avant que le changement d'état ait lieu. Des globules ont même été amenés ainsi, encore liquides, à 20 degrés au-dessous de zéro.

Nous rappellerons à cet égard que Gay-Lussac a pu refroidir l'eau jusqu'à 12° — 0° sans la convertir en glace, en la plaçant seulement sous une couche d'huile.

On estime que la force que l'eau acquiert, en se dilatant par la congélation, est égale à la pression qu'il faudrait exercer sur un morceau de glace pour en diminuer le volume de 8 centimètres.

L'augmentation de volume que l'eau liquide subit en se congelant explique pourquoi tous les vases dans lesquels on a laissé séjourner de l'eau pendant les hivers rigoureux se rompent. C'est à un phénomène de ce genre qu'il faut attribuer également la désagrégation des roches : l'eau, en s'infiltrant dans les fissures et y devenant solide, les sépare complétement; de là l'expression vulgaire : *il gèle à pierre fendre.*

La théorie en vertu de laquelle l'eau augmente de volume n'est pas encore parfaitement connue; quelques auteurs voient là un arrangement symétrique des molécules d'eau solidifiée, molécules qui seraient plus écartées que dans l'eau liquide. Pour d'autres, l'air serait la cause de ce phénomène : ainsi, d'après Berzelius, l'eau contient une quantité déterminée d'air qui, ne pouvant prendre la forme solide, se sépare en bulles dont une partie reste emprisonnée dans la glace et qui la rend opaque, de sorte que la rupture du vase qui contient de la glace serait due, non-seulement à la force expansive de la glace, mais encore et surtout à la pression du noyau liquide et à la force expansive des gaz qui s'en dégagent. Ce qui viendrait

à l'appui de cette assertion c'est qu'un vase qui renferme de l'eau distillée résiste mieux au froid qu'un vase rempli d'eau ordinaire aérée.

L'eau, en devenant solide, prend toujours une tendance cristalline. Au moment de la congélation, les glaçons d'une ténuité extrême, sont, comme la neige, le plus ordinairement sous la forme d'aiguilles prismatiques qui s'implantent les unes sur les autres sous des angles de 60°, imitant des feuilles de fougères, mais ces aiguilles ne tardent pas à se réunir et à donner naissance à des héxaèdres. Cependant, d'après le docteur Clarke, la forme primitive de la glace serait un rhomboèdre, et les cristaux hexaédriques seraient seulement secondaires. Disons encore que les cristaux ne sont réguliers que lorsque la glace s'est produite au point précis de la congélation de l'eau : au-dessous la cristallisation devient confuse et, dans tous les cas, difficile à déterminer exactement. Dans un morceau de glace qui fond ce sont les parties cristallines les plus régulières qui se résolvent les dernières en eau.

La glace est toujours moins dense que l'eau distillée prise à 4° + 0, et sa pesanteur spécifique n'est pas la même à tous les degrés inférieurs à 0°. M. Brunner fils a indiqué dans le tableau suivant le résultat de ses expériences à cet égard.

*Densité de la glace à différentes températures au-dessous de zéro.*

| Température. | Densité de la glace. |
|---|---|
| 0° c. | 0,91800 |
| — 1 | 0,91812 |
| — 2 | 0,91823 |
| — 3 | 0,91834 |
| — 4 | 0,91845 |
| — 5 | 0,91856 |
| — 6 | 0,91868 |
| — 7 | 0,91879 |
| — 8 | 0,91890 |
| — 9 | 0,91901 |
| — 10 | 0,91912 |
| — 11 | 0,91924 |
| — 12 | 0,91935 |
| — 13 | 0,91946 |
| — 14 | 0,91957 |
| — 15 | 0,91968 |
| — 16 | 0,91980 |
| — 17 | 0,91991 |
| — 18 | 0,92002 |
| — 19 | 0,92013 |
| — 20 | 0,92025 |

Dans ces derniers temps, MM. Dufour et Bunsen ont déterminé la pesanteur spécifique de la glace à 0° par des moyens différents et ils ont obtenu des résultats très-rapprochés de ceux de M. Brunner : ainsi, M. Dufour a trouvé 0,9175, et M. Bunsen 0,91674 : le nombre de M. Brunner correspond à une augmentation de volume de $\frac{9}{100}$ ou très-sensiblement $\frac{1}{11}$ au moment de la congélation.

La glace est un mauvais conducteur du calorique : à partir de 0° elle absorbe du calorique et devient liquide. D'après M. Bunsen la chaleur latente de sa fusion est de 80°,03, au lieu de 79,25 indiqué par MM. de Laprovostaye et Desains, ce que l'on admettait généralement.

La glace s'électrise par le frottement, aussi n'est-elle pas un bon conducteur de l'électricité. Sa chaleur spécifique est à peu près la moitié de celle de l'eau liquide.

Depuis longtemps on s'est demandé si le voisinage de la terre n'était pas indispensable à la congélation de l'eau. Sous notre climat les eaux courantes et dormantes commencent toujours à se prendre en glace vers les bords, c'est-à-dire sur les points les plus rapprochés du sol et là où l'écoulement est moins prononcé. L'écoulement, en effet, entrave l'arrangement des aiguilles cristallines, rudiments de la glace elle-même, et leur enlève toute solidité. Mais si les glaçons que charrient les eaux viennent à se réunir, toute la masse, au fond comme à la surface, est à zéro, et la congélation, si le froid est continu, gagne ensuite de proche en proche, au point d'envahir toute la surface de l'onde. Dans les mers polaires, la glace se forme aussi bien au large que près des côtes, circonstance qu'il faut attribuer au froid vif qui règne dans ces parages.

Les eaux douces courantes gèlent après les eaux dormantes, parce que la surface de ces dernières reste plus longtemps que celle des eaux courantes exposée à l'atmosphère ambiante. A moins que l'eau n'ait une profondeur minime, la glace ne se forme pas dans le fond des eaux stagnantes, parce que la température, dans les parties inférieures, est toujours plus élevée que celle des parties supérieures.

On rencontre très-souvent de la glace attachée aux plantes aquatiques, aux cailloux et aux rochers, dans le lit des ruis-

seaux, des rivières et des fleuves. Dans ce cas elle diffère sensiblement de celle qui existe à la surface de l'eau : ainsi, au lieu d'être en masse dense, sans trace de cristallisation du moins apparente, la glace du fond des eaux courantes est en aiguilles entrelacées, comme spongieuse. On a assigné à cette dernière plusieurs origines différentes. D'après quelques auteurs la glace étant un peu poreuse, s'imbibe à la manière d'une éponge et gagne le fond, ou bien est entraînée par les courants inférieurs. Pour Arago [1] « lorsque toute la masse d'eau est parvenue à la température uniforme de zéro, ce sont les roches, les cailloux, les herbes qui déterminent la congélation de leur surface, de la même manière qu'un corps pointu ou rugueux, introduit dans une dissolution saline, hâte la formation et l'accroissement des cristaux autour de ses aspérités. » Gay-Lussac [2] admet plutôt que les glaces spongieuses proviennent des petits glaçons sans nombre que les eaux courantes charrient à leur surface par des temps très-froids. Leur adhérence, soit avec les corps étrangers qui couvrent le lit des rivières, soit entre eux, est déterminée par la congélation de la lame d'eau aux points de contact, due au plus grand froid des glaçons, et leur permanence au fond de l'eau, sans autre accroissement que celui de leur nombre, s'explique par la constance de la température de l'eau à zéro, laquelle ne saurait elle-même avoir lieu qu'à la faveur d'un courant suffisamment rapide.

Pour que la glace se forme au fond de l'eau, il faut, suivant M. Engelhardt, que celle-ci soit mise en mouvement de manière que ses couches supérieures puissent être refroidies à 0°, ou même un peu plus bas; que cette eau froide descende au fond de la rivière ; qu'elle en refroidisse les parois, et qu'elle trouve finalement au milieu du mouvement un point de repos où elle puisse exercer sa force d'adhésion, sa force de cristallisation. En effet, ajoute M. Engelhardt, un corps étranger, un obstacle placé au milieu du courant d'eau, y produit deux effets différents : d'une part il change la direction des molécules liquides qui le frappent, et leur donne des mouvements de rotation parfois assez forts pour former de véritables tourbillons; d'autre part, les molécules liquides qui se trouvent immédiatement der-

1. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXIII, 1836, p. 361.
2. *Annales de chimie et de physique*, t. LXIII, 1836, p. 368.

rière l'obstacle, passent à l'état de repos, et il y a des points stationnaires presque immobiles.

M. Robinet père a étudié la congélation de l'eau douce [1], et il est arrivé à cette conclusion que, dans la congélation des eaux potables, la petite quantité de sels calcaires et magnésiens qu'elles contiennent est dominée de la même façon que les sels plus solubles renfermés dans une solution saline artificielle. La pureté de l'eau obtenue par la liquéfaction de cette glace paraît être telle qu'on pourrait l'employer dans beaucoup de cas comme l'eau distillée, du moins lorsque la congélation a eu lieu avec des circonstances favorables.

Voici du reste les résultats de ces expériences.

| DATES DES EXPÉRIENCES. | ORIGINE DE L'EAU OU DE LA GLACE. | TITRE DE l'eau brute. | TITRE DE l'eau de glace. |
|---|---|---|---|
| 24 Janvier 1862. | Grand lac du bois Boulogne. | 30,08 | 0,00 |
| 28 — — | Glacières de Montparnasse. | » | 3,05 |
| 31 — — | Ourcq, congélation artificielle . . . . . | 29,14 | 6,58 |
| — — | Puits de Paris, congélation artificielle. . . . . | 112,80 | 31,96 |
| — — | Puits de Reims, congélation artificielle. . . . . | 77,08 | 36,66 |
| 3 Février 1862. | Glacières de la ville . . . . | 30,08 | 0,00 |
| 8 — — | Neige recueillie à Paris. . . | » | 3,97 |
| — — | Ourcq, congélation dans un plat. . . . . | 29,14 | 2,58 |
| — — | Puits de Paris; congélation dans un plat. . . . . | 112 80 | 15,61 |
| 10 — — | Stalactites de glace; place Dauphine . . . . . | 33,84 | 4,23 |
| — — | Bassin des Tuileries . . . . | » | 1,88 |
| 14 — — | Bassin de Chaillot. . . . . | 11,28 | 1,12 |
| 16 — — | Écluse de la Monnaie . . . | 18,93 | 1,17 |
| 5 Mars. — | Fontaine de la place Saint-Sulpice . . . . . | 26,00 | 0,47 |
| — — | Bornes-fontaines. . . . . | 26,00 | 1,17 |
| — — | Fontaine de la place Saint-Sulpice. . . . . | 33,84 | 2,20 |

La glace formée au sein des eaux douces a toujours et partout, sauf les cas que nous venons de signaler, les mêmes propriétés physiques et chimiques; mais celle des mers est un peu

1. Robinet. *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. XLI, 1863, p. 485.

différente : ainsi, tandis que la première a une teinte légèrement verdâtre vue en masse, et est transparente lorsqu'on la retire de l'eau, la seconde est blanche, un peu plus poreuse, opaque, excepté les morceaux les plus minces ; elle est aussi moins dure et surnage moins facilement que la glace d'eau douce.

On sait que tout ce qui élève le point d'ébullition de l'eau tend à abaisser son point de congélation ; aussi, dans la mer, la glace se forme-t-elle à une température bien plus basse que dans l'eau pure.

L'eau provenant de la fonte des glaces marines n'a qu'une saveur légèrement saumâtre et bien différente de celle des eaux douces; mais elle ne contient pas tous les principes contenus dans l'eau des mers, ce qui s'explique naturellement par le départ de l'eau et de quelques-uns des matériaux fixes dissous.

M. Robinet père a trouvé, par exemple, que l'eau de mer prise à Fécamp, soumise à la congélation partielle, donnait de la glace dont la pureté variait avec le moment où elle s'était formée. Ainsi, cette glace exposée à la fusion fractionnée dans un entonnoir à la température d'une pièce chauffée a donné :

| | | |
|---|---|---|
| Eau de la première fusion. | 97° | hydrotimétriques. |
| Eau de la deuxième fusion. | 47 | — |
| Eau de la troisième fusion. | 19 | — |
| Eau de la quatrième fusion. | 5 | — |

On voit que les premiers glaçons formés dans l'eau de mer sont plus purs que ceux qui se produisent les derniers : ce fait tient à ce que l'eau de glace est d'autant plus pure que la congélation a lieu plus lentement, et ensuite à ce que les couches de glace qui se superposent emprisonnent une petite quantité d'eau mère plus ou moins saturée de sels.

Nous reviendrons sur ce sujet en parlant de la *congélation des eaux minérales.*

# CHAPITRE XIV

## PRODUCTION ARTIFICIELLE DE LA GLACE

Nous avons montré plus haut comment l'eau, par le fait seul du rayonnement, se solidifiait lorsquelle était exposée dans un milieu d'une température moins élevée qu'elle.

Le passage de l'eau liquide à l'état de vapeur occasionne parfois un tel abaissement de température qu'une partie ne tarde pas à se convertir en glace ; en voici quelques exemples :

Si l'eau est soumise brusquement à une diminution de pression atmosphérique, son calorique latent diminue dans le même rapport, au point que, de liquide, elle devient solide : ainsi, l'eau qu'on place sous une cloche, dans laquelle on fait le vide, par la machine pneumatique, entre en ébullition à chaque coup de piston, parce que la pression diminuant, le calorique latent se sépare du liquide, une partie de l'eau se volatilise comme si elle était chauffée à 100 + 0, mais si on soustrait cette vapeur d'eau à mesure qu'elle se forme, l'autre partie de l'eau liquide se congèle.

De l'eau contenue dans un vase de verre mince entouré de coton, que l'on arrose ensuite avec de l'éther, se congèle presque instantanément, par le fait de la soustraction de son calorique sous l'influence de la prompte volatilité de l'éther.

On sait que certains gaz, tels que les acides sulfureux et carbonique, le protoxyde d'azote et le gaz ammoniac, possèdent la propriété de se liquéfier lorsqu'on les soumet à l'action d'une très-basse température et d'une forte pression.

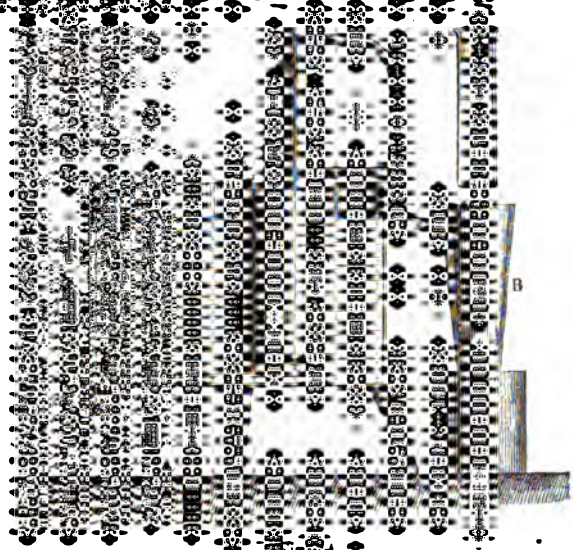
En 1859, un habile ingénieur français, M. Carré, a mis à profit le refroidissement produit par l'évaporation de l'ammoniaque pour obtenir de la glace d'une manière industrielle ; voici comment M. Carré a résolu cet important problème qui repose sur le mécanisme suivant [1] :

Qu'on se figure un appareil composé de deux cornues d'une capacité respective de 1 à 4 volumes, dont les deux cols un

1. Dauriac, *De la production du froid*, page 66. Paris, 1863.

extrémités. La
niaque liquide
la plus petite
on jusqu'à 130
létement l'eau
un thermomè-
ature, la sépa-
nge dans l'eau
ntenant l'eau
ence aussitôt,
nue, un froid
t plus prompt,
e froid qu'on
idifie parfaite-

ontinus; l'ap-

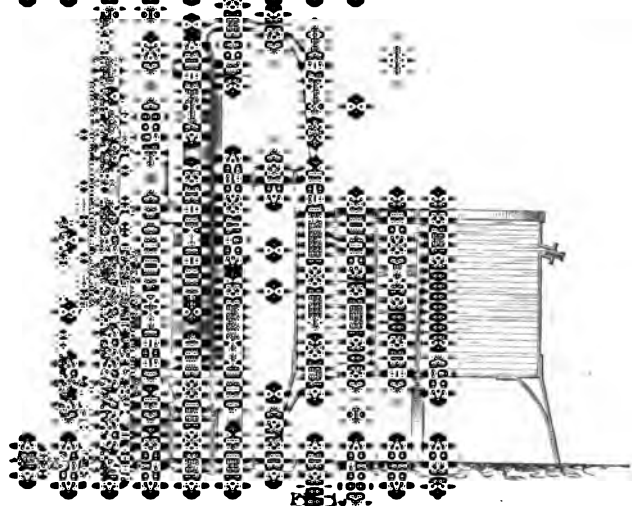



une chaudière
plateaux su-
déversant leur
s ces plateaux
à l'action de la
momètre *g*, et

[illegible] par laquelle on [illegible] l'organe de sûreté. [illegible] pdets coniques qui [illegible] e dans le récipient [illegible] rer; la chaudière A [illegible] par un tube élevé [illegible] nécessaire que l'ap- [illegible] pour faciliter la li- [illegible] que. Pour cela, il [illegible] culté à cette opé-

[illegible] instants l'appareil à [illegible] et l'air est poussé [illegible] ; ouvre le robinet qui [illegible] dehors.

[illegible] n plus la chaudière [illegible] thermomètre indi- [illegible] bondance on rem-



[illegible] plein d'eau froide [illegible] z ammoniac liquéfié [illegible] gaz produit dans ce [illegible] ble de température

dans le cylin-

ne plus grande
permet d'obte-
me.

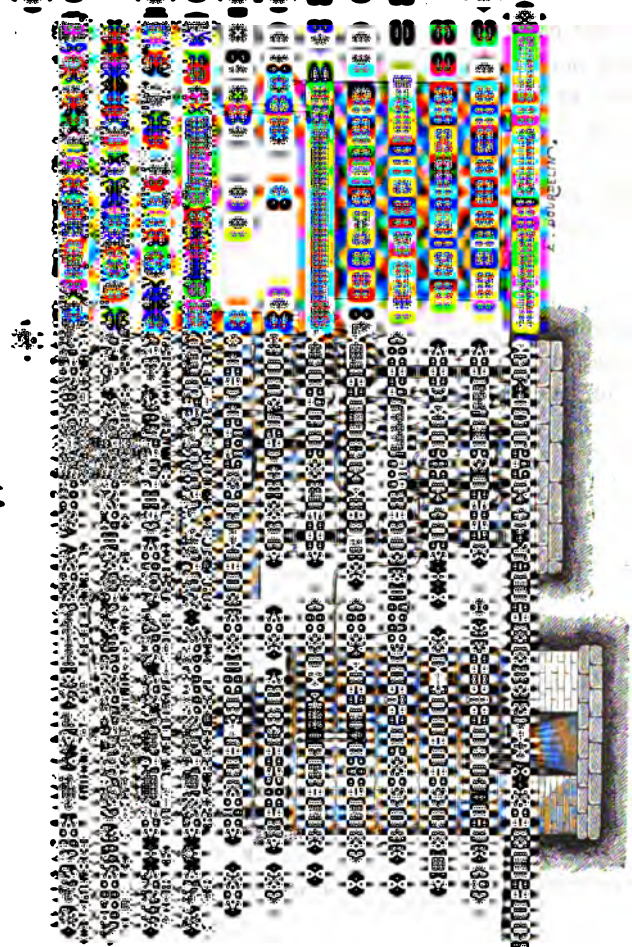


Fig. 16.

la vapeur.
nte la chaudière

3° D'un liquéfacteur tubulaire B, où le gaz se condense sous la double influence de sa propre pression, et de l'abaissement de température produit par un courant d'eau froide.

4° D'un réservoir régulateur H, qui règle, au moyen d'un flotteur régulateur, l'arrivée de l'ammoniaque condensée au calorimètre ou réfrigérant.

5° D'un réfrigérant *c*, dont la forme variable est toujours appropriée à la destination qu'il doit avoir, et dans lequel la volatilisation de l'ammoniaque produit le froid artificiel dans les proportions qu'on a déterminées.

6° D'un vase d'absorption D, dans lequel le gaz se précipite au sortir du réfrigérant, et se dissout dans l'eau épuisée qui arrive de la chaudière après s'être refroidie dans le trajet.

7° De deux vases échangeurs E et G, dans lesquels l'eau épuisée venant de la chaudière échange sa température avec le liquide saturé venant du vase d'absorption.

8° De la pompe P, qui aspire dans le vase d'absorption l'eau saturée, la dépose dans le vase échangeur, et, de là, la refoule dans la chaudière.

9° D'un purgeur J, permettant de chasser complétement l'air de l'appareil.

D'après ce qui précède, on voit que l'ammoniaque liquide arrive constamment dans la chaudière et dans le réfrigérant en quantité égale à celle qui sort de ces deux réservoirs à l'état gazeux. Par son double trajet d'aller et de retour, l'alcali volatil subit quatre changements d'état : 1° Il passe dans la chaudière de l'état de dissolution à l'état gazeux ; 2° il se condense et arrive liquéfié dans le réfrigérant ; 3° il se vaporise pour produire le froid dans le réfrigérant ; 4° au sortir du réfrigérant il se dissout dans l'eau épuisée pour aller reprendre dans la chaudière le cours de ses transformations.

La production artificielle de la glace, par les appareils Carré, rend chaque jour des services incontestables à l'industrie, aussi bien qu'à la vie privée. C'est ainsi qu'on la met à profit dans certaines localités pour le rafraîchissement des brassins, pour la fabrication du sulfate de soude, pour la conservation de la viande et du poisson, pour le traitement des vins, etc., etc.

On a imaginé, dans ces derniers temps, pour frapper le vin de Champagne ou pour refroidir tout autre liquide, des carafes

en verre à double compartiment intérieur, et munies de deux ouvertures spéciales. L'une de ces ouvertures, placée au dessus ou au-dessous des anses, sert à introduire dans une espèce de poche ménagée par le verrier le mélange frigorifique, tandis que par l'autre ouverture ou le goulot, on verse le liquide à congeler.

Plusieurs sels anhydres, tels que les chlorures de sodium et de potassium, le nitrate de potasse, ou ceux qui contiennent toute l'eau de cristallisation qu'ils peuvent prendre, comme les sulfates de soude, de zinc et de magnésie, le nitrate d'ammoniaque, abaissent plus ou moins la température de l'eau dans laquelle on les dissout.

Voici la théorie de ce phénomène qui a fait admettre par Person, l'existence d'un *calorique latent de dissolution :*

Lorsqu'un sel de la nature de ceux que nous venons de nommer se dissout dans l'eau, il passe d'abord de l'état solide à l'état liquide, et c'est pour cette transformation qu'il absorbe déjà une certaine quantité de calorique; mais bientôt la solution se diffuse, et alors il absorbe une nouvelle quantité de calorique. On remarque, en effet, que chaque addition d'eau dans une solution saline concentrée occasionne un abaissement de température du liquide.

Cette absorption de chaleur produite pendant la dissolution des sels est utilisée depuis un temps immémorial pour obtenir des *mélanges frigorifiques* dont voici quelques exemples, avec l'abaissement de température qu'ils donnent :

| | | Abaissement de température. |
|---|---|---|
| Nitrate de potasse. . . . . | 1 partie. | de + 10° à — 16° = 26°. |
| Eau . . . . . | 1 partie. | |
| Nitrate d'ammoniaque. . . . | 1 partie. | de + 10° à — 15° = 25°. |
| Eau . . . . . | 1 partie. | |

La fusion de la glace ou de la neige produisant encore plus d'abaissement de température que les sels, on a mis cette propriété à profit pour composer les mélanges frigorifiques qui suivent :

| | | |
|---|---|---|
| Sel marin. . . . . | 1 partie. | de .. 0° à — 20° = 20°. |
| Neige ou glace pilée . . . . | 1 partie. | |
| Chlorure de calcium hydraté, | 4 parties. | de .. 0° à — 28° = 28°. |
| Neige . . . . . | 3 parties. | |

Les acides et les alcalis qui ont une grande affinité pour l'eau, mis en contact avec des sels hydratés ou de la neige, occasionnent des abaissements de température très-considérables, ainsi que le montrent les exemples ci-dessous :

| | | |
|---|---|---|
| Acide nitrique dilué . . . . | 2 parties. | de + 10° à — 19° = 29°. |
| Sulfate de soude pulvérisé. . | 8 idem. | |
| Acide sulfurique . . . . . | 2 parties. | de + 10° à — 16° = 26°. |
| Sulfate de soude pulvérisé. . | 4 idem. | |
| Acide chlorhydrique, . . . . | 5 parties. | de + 10° à — 17° = 27°. |
| Sulfate de soude pulvérisé . | 8 idem. | |
| Acide sulfurique dilué. . . . | 2 parties. | de .. 0° à — 30° = 30°. |
| Neige. . . . . | 8 idem. | |
| Acide chlorhydrique. . . . . | 5 parties. | de .. 0° à — 33° = 33°. |
| Neige. . . . . | 8 idem. | |
| Sel marin. . . . . | 1 partie. | de .. 0° à — 17° = 17°. |
| Neige. . . . . | 1 idem. | |
| Potasse. . . . . | 1 partie. | de .. 0° à — 28° = 18°. |
| Neige. . . . . | 3 idem. | |

C'est au moyen de plusieurs de ces mélanges que l'on obtient, en toute saison, la glace dans des appareils spéciaux, aussi nombreux que variés, et qui portent le nom de *glacières de famille*. Toute la pratique consiste à exposer dans un cylindre métallique étamé l'eau ou l'objet que l'on veut congeler, au milieu du mélange réfrigérant, que l'on agite sans cesse par une manivelle afin de renouveler les points de contact du corps réfrigérant avec le cylindre métallique.

## CHAPITRE XV

### UTILISATION DES EAUX DOUCES

L'eau, en s'épanchant de l'atmosphère sur le sol, se divise en deux parties : la première, que l'on estime la plus considérable, repasse à l'état de vapeur après avoir circulé pendant un temps plus ou moins long, et retourne à l'atmosphère, d'où elle se précipitera un jour, et ainsi de suite. C'est ce qui explique que les phénomènes aqueux météoriques versent sur terre beaucoup plus d'eau que les rivières et les fleuves n'en conduisent à la mer; des expériences faites par Perrault et Mariotte ont montré, par exemple, que tout le bassin de la Seine ne conservait à l'état d'eau courante que le sixième des eaux pluviales qui y

sont tombées : d'après M. Andrew Brown, le Mississipi n'écoulerait pas plus du dixième des eaux pluviales de son bassin.

La deuxième partie pénètre dans le sol jusqu'à ce qu'elle rencontre une couche de terrain imperméable (roches, calcaires, argiles). Là, elle prend un cours déterminé par la pente et l'espace qu'elle rencontre et va sortir, suivant les lois que lui assigne sa pesanteur, et enfin les accidents de terrain, à la base d'une montagne ou sur le versant d'une colline. C'est de la sorte qu'on explique l'origine des sources naturelles, en un mot de tous les réservoirs d'eau souterraine.

Voyons maintenant le parti que l'homme tire habituellement des eaux de ces diverses provenances.

### § 1. Emmagasinage des eaux.

Les eaux courantes ou les eaux de sources qui sont destinées à l'usage des populations sont conduites par des aqueducs, ou des tuyaux en terre, dans des réservoirs spéciaux qui portent souvent le nom de *château-d'eau*. Ces eaux, ainsi accumulées, subissent quelquefois de la part des agents atmosphériques des altérations dont on doit tenir un très-grand compte.

Si, à la suite des pluies, les eaux arrivent troubles dans les réservoirs, leur stagnation pendant un temps plus ou moins long leur permet de s'éclaircir, et de s'engager ensuite suffisamment limpides et pures dans les conduits de distribution. Mais les bassins doivent être vidés et nettoyés le plus souvent possible, afin d'éviter la putréfaction des matières organiques que les eaux ont entraînées en suspension.

Les causes essentielles de l'altération des eaux dans les réservoirs tiennent à l'action de l'air et de la température ambiante.

Toutes choses égales d'ailleurs, les eaux des réservoirs fermés sont de meilleure qualité et se conservent plus longtemps que celles des réservoirs découverts; M. le Dr Bouchut, qui s'est livré à des expériences très-intéressantes sur l'emmagasinage des eaux de Paris [1], a montré que, dans les réservoirs exposés directement à l'action des rayons lumineux et solaires, il se produisait des algues, des infusoires végétaux et animaux, d'innombrables crustacés vivants dont les débris en-

1. Bouchut, *Emmagasinage des eaux de Paris*. (Gaz. des hopitaux, 1861.

trent en fermentation sous l'influence de la chaleur et des orages en communiquant aux eaux une saveur fade, ainsi qu'une odeur désagréable.

Mais hâtons-nous d'ajouter qu'aujourd'hui toutes les eaux qu'on recueille dans des réservoirs sont mises à l'abri de l'air, à l'aide de toitures, souvent même de doubles voûtes, qui les maintiennent à une température aussi basse que possible et uniforme pendant une grande partie de l'année.

Il est, en outre, de la plus grande utilité que les eaux séjournent le moins longtemps possible dans les réservoirs, et que ceux-ci soient assez spacieux pour que l'air s'y renouvelle facilement. Si ces eaux restent dans les réservoirs, elles ne tardent pas à perdre une grande partie de l'oxygène qu'elles contenaient à leur arrivée, puis à se corrompre. Il nous a été donné de voir que, dans un réservoir, la partie de l'eau la plus directement exposée à l'air reprenait assez facilement à l'atmosphère l'oxygène que les matières organiques dissoutes lui enlevaient sans cesse, mais que, vers les couches inférieures, l'eau se dépouillait peu à peu de ce gaz, et ne s'en saturait de nouveau que lorsqu'elle subissait l'action du *battage*, c'est-à-dire pendant son écoulement dans les conduits de distribution.

## CHAPITRE XVI

### DISTRIBUTION PAR LES CONDUITES DES EAUX POTABLES

Les eaux potables, emmagasinées dans les réservoirs principaux, sont conduites à l'aide de tuyaux généralement en terre cuite, jusque dans les fontaines qui sont ensuite chargées de les distribuer dans les habitations.

Dans le plus grand nombre des cas, cette distribution se fait par des tuyaux en plomb, d'un diamètre variable, auxquels on reproche, non sans raison, d'être souvent nuisibles à la santé publique. Ce fait nous amène à étudier l'action que les eaux douces de toute nature exercent sur ce métal.

On sait, depuis longtemps, que certaines eaux jouissent de la propriété d'attaquer, assez facilement, les tuyaux de plomb

dans lesquels elles séjournent, ou même qu'elles ne font que traverser; on estime qu'un litre d'eau peut dissoudre de 5 à 6 centigrammes de ce métal, à l'état de combinaison saline, proportion suffisante pour causer à l'économie animale un trouble très-appréciable.

Les opinions les plus diverses ont été émises au sujet de la manière dont les eaux douces se comportent avec le plomb; dans tous les cas, cette action est réelle, et elle est subordonnée à la présence de certains principes qui, pour les uns, sont les chlorures alcalins et surtout les matières organiques; et pour les autres, les azotates et l'ammoniaque. Par contre les bicarbonates terreux seraient un excellent préservatif.

Un fait capital se dégage des nombreuses analyses entreprises à cet égard, c'est que la présence de l'air joue le premier rôle dans l'attaque du plomb par les eaux : ainsi, l'eau distillée bouillie et absolument privée d'air est sans action sur le plomb métallique, mais, pour peu qu'elle renferme les éléments de l'air, le métal est oxydé.

Au point de vue des eaux naturelles, nous avons la confirmation de ces faits avec les eaux les moins riches en oxygène, telles que celles des puits qui sont les moins aérées : l'eau du puits de Grenelle réagit peu sur le plomb, tandis que les eaux pluviales qui sont toujours saturées d'air attaquent rapidement ce métal. Voici les réactions qui interviennent dans cette circonstance : le plomb se recouvre d'une couche formée d'un sous-oxyde insoluble dans l'eau et dans certaines solutions salines; mais comme ce premier terme d'oxydation peut être favorisé par quelques susbtances, tels que les sels ammoniacaux, les nitrates, etc., etc., cette couche passant à l'état de protoxyde s'unit avec l'eau et l'acide carbonique pour donner naissance à du carbonate basique de plomb.

Ce serait donc surtout à l'état de carbonate de plomb, dont l'insolubilité dans l'eau n'est pas absolue, que les eaux potables contiendraient le plomb qu'elles ont enlevé aux tuyaux de ce métal.

Est-ce à dire pour cela que les autres sels renfermés normalement dans les eaux ne puissent pas favoriser la dissolution du plomb, et produire d'autres sels que du carbonate ? pas le moins du monde Ainsi, on a remarqué que les eaux

douces carbonatées calcaires se saturaient moins de sels plombiques que les eaux sulfatées ou chlorurées sodiques, parce qu'il se fait sans cesse, suivant les règles ordinaires de l'affinité, des échanges d'acides et de bases qui ont pour résultats de produire des sels de plomb plus ou moins solubles dans l'eau.

A notre avis, l'air et l'acide carbonique libre ou combiné suffisent pour se rendre compte de la présence des sels de plomb dans les eaux, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir, pour cela, la réduction partielle des azotates, ou l'oxydation de l'ammoniaque, comme plusieurs chimistes l'ont hypothétiquement exprimé.

On a proposé divers moyens pour débarrasser les eaux douces de la petite quantité de sel de plomb qu'elles peuvent contenir : M. Kersting conseille de les faire filtrer à travers du poussier de charbon : ce chimiste a reconnu qu'il suffisait de 30 à 40 centigrammes de charbon de bois en poudre pour purifier complètement 5 litres d'eau qui était devenue saturnine, et même cuivreuse, par un séjour dans des réservoirs de plomb et de cuivre.

Il est facile de garantir l'eau du contact direct du plomb en remplissant préalablement les tuyaux d'une solution concentrée de sulfure alcalin (sulfure de sodium ou de potassium). Après un séjour de 10 à 15 minutes, il se produit à la surface du plomb une couche de sulfure qui agit comme un vernis, et qui empêche toute réaction ultérieure de l'eau sur le métal.

M. Hamon nous paraît avoir tourné la difficulté en doublant les tuyaux de plomb d'une couche d'étain d'un demi-millimètre au moins d'épaisseur; mais il faut que ce doublage soit bien continu, qu'il adhère parfaitement à son enveloppe de plomb, et que, même auprès des soudures , il n'y ait aucune solution de continuité.

### § 1. Conservation des eaux potables dans les vases métalliques.

Dans beaucoup de localités privées d'eaux souterraines ou de cours d'eau, on recueille et on conserve les eaux pluviales dans des réservoirs en zinc; d'autre part, la marine emploie quelquefois des vases en fer zingué ou galvanisé pour conserver l'eau à bord des navires.

Les expériences de quelques auteurs ont montré, qu'en général, les réservoirs en zinc pouvaient être employés avec sécurité parce que l'eau n'attaquait que faiblement ce métal ; cependant on a considéré que si l'oxyde de zinc n'était pas à proprement parler vénéneux, son usage habituel, à haute dose, pouvait avoir de grands inconvénients.

M. Ziureck a trouvé que l'eau attaquait d'autant plus le zinc qu'elle contenait une plus grande quantité de chlorures et que le contact était plus prolongé. Ainsi, ce chimiste a constaté jusqu'à 1gr, 0104 de zinc dans 1 litre d'eau qui ne renfermait cependant qu'une quantité relativement faible de chlorures, mais qui avait été en contact pendant très-longtemps avec ce métal.

Le zinc qui revêt la tôle, en un mot le fer zingué ou galvanisé, se comporte-t-il de la même manière que le zinc ordinaire ?

M. Schaeuffèle étudiant, en 1848, l'action qu'exercent différents liquides sur le zinc et le fer zingué, avait reconnu que le zinc du fer zingué se dissolvait plus facilement dans l'eau que le zinc pur. Cet intéressant sujet a été repris et complété, en 1864, par un savant pharmacien en chef de la marine, M. Benj. Roux [1], à l'occasion de la conservation de l'eau dans des caisses en fer zingué, destinée à la marine de l'État, et voici les résultats auxquels ce chimiste est arrivé :

L'eau, mise en présence du fer galvanisé, attaque le zinc d'une manière sensible ; cette influence varie suivant sa nature ou sa provenance. Assez faible avec l'eau distilée ne renfermant que de minimes proportions d'air et d'acide carbonique, cette action est plus énergique avec l'eau de source du grès vert, plus forte encore avec l'eau distillée contenant de l'acide carbonique fourni par la décomposition des bicarbonates terreux. Enfin elle présente un maximum d'intensité avec l'eau de rivière (eau de la Charente) tenant en dissolution une notable quantité d'air et de chlorure sodique.

La proportion d'oxydes de zinc et de fer dissous dans ces conditions est indiquée dans le tableau suivant.

1. Benjamin Roux. *Observations sur la conservation de l'eau dans les caisses de fer zingué.* (Journal de Pharmacie et de chimie, 4e série, t. I, 1865, p. 99.)

| EAUX EMPLOYÉES. | OXYDE DE ZINC. | OXYDE DE FER. |
|---|---|---|
| Eau distillée fournie par l'eau de mer, et recueillie après 24 heures de chauffage. . . | 0gr,119 | 0gr,00043 |
| Eau distillée fournie par l'eau de source du grès-vert. . . . . | 0gr,270 | 0gr,021 |
| Eau de source du grès-vert, reçue à l'hôpital et contenant 0 gr. 119 de chlorure de sodium. . . . . | 0gr,014 | 0gr,003 |
| Eau de la Charente, reçue à l'hôpital le 1er novembre et contenant 0 gr. 136 de chlorure de sodium . . . . . | 0gr,394 | 0gr,003 |

Il est probable qu'il s'établit entre le zinc et le fer un faible courant électrique qui communique à l'oxygène dissous dans l'eau un pouvoir oxydant plus fort que si ce gaz était avec le zinc pur.

Quoi qu'il en soit, la quantité d'oxyde de zinc signalée par ces analyses dans l'eau conservée sur le zinc galvanisé paraît suffisante à M. Roux pour considérer ce liquide comme impropre aux usages domestiques, aussi est-il d'avis de proscrire à bord des navires l'usage des appareils de cette nature pour la conservation de l'eau ; nous devons ajouter, du reste, qu'une circulaire du ministre de la marine, datée de 1858, avait déjà rejeté les caisses en fer galvanisé pour les navires de l'État.

Différents moyens ont été proposés pour mettre l'eau potable à l'abri du contact direct du zinc ; ainsi, M. Ziureck a conseillé d'enduire l'intérieur des vases en zinc , d'une bonne peinture à l'huile à base d'ocre ou d'asphalte, mais exempte de minium, de céruse ou de blanc de zinc.

M. Roux pense que l'on peut lever toutes les difficultés que nous venons de signaler en se servant de caisses de fer zinguées à l'extérieur, et étamées à l'intérieur : l'expérience lui a appris que l'eau maintenue pendant plus de trois mois dans des caisses disposées ainsi, ne contenaient que des quantités à peine pondérables d'oxyde de fer.

# CHAPITRE XVII

## FILTRATION ET CLARIFICATION DES EAUX

On estime qu'en France les cours d'eau, tels que les rivières et les fleuves, sont troubles pendant la moitié de l'année, par suite des pluies ou de la fonte des neiges, et on a reconnu que plus les eaux s'épanchent sur un thalweg composé de terrains secondaires ou tertiaires, plus elles mettent de temps à se clarifier. C'est là ce qui donne si souvent l'avantage aux sources qui reposent sur des nappes abondantes et profondes, parce que les eaux qui en sourdent sont généralement claires et limpides pendant toute l'année.

Le procédé le plus simple de clarifier les eaux destinées à la boisson serait de les laisser en repos dans des réservoirs spacieux, couverts, afin de laisser aux matières insolubles le temps de se déposer ; mais la précipitation des substances les plus ténues ne se fait souvent qu'avec une extrême lenteur, et on a remarqué que, pendant cet intervalle de temps, les eaux acquerraient une odeur et une saveur désagréables. On a donc dû rechercher d'autres méthodes tout à la fois plus sûres et plus expéditives pour arriver à ce but.

Lorsque les villes sont obligées de recourir aux eaux courantes pour alimenter les fontaines, on emploie divers moyens de clarification qui, il faut bien le dire tout de suite, ne repondent pas toujours d'une manière complète au but qu'on veut atteindre; c'est que tel système, très-praticable à une époque de l'année, pour un petit volume d'eau, devient défectueux ou insuffisant lorsqu'il s'agit de filtrer une grande masse de liquide, à certaines saisons de l'année.

Les moyens employés jusqu'à ce jour pour filtrer les eaux en grand sont tantôt naturels, tantôt artificiels, et ils sont aussi nombreux que variés ; ainsi, depuis l'année 1835 jusqu'à nos jours, il n'a pas été pris moins de 150 brevets à cette occasion.

Dans les moyens naturels nous rangeons la filtration à travers les bancs de sable ou de graviers disposés, suivant la position des lieux, le long ou dans le voisinage des cours d'eau ;

et dans les moyens artificiels, l'emploi de différents ingrédients tels que le charbon, la laine, l'éponge, l'alun, etc.

Depuis très-longtemps, la ville de Toulouse a heureusement mis à profit un banc de gravier et de sable, situé le long de la rivière, la Garonne, pour clarifier les eaux, et le résultat en a été considéré si satisfaisant que l'on a prolongé, dans ces derniers temps, les galeries ouvertes dans les graviers d'atterrissement de la Garonne, galeries dans lesquelles se font les prises d'eau. Le même système a été appliqué à la clarification des eaux du Rhône, pour la ville de Lyon ; pour cela, on a établi sur le bord du fleuve, à trois mètres en contre-bas de l'étiage, une galerie et des bassins composés de sable et de graviers qui rejettent l'eau parfaitement transparente.

La filtration des eaux douces, par le sable et le gravier disposés de cette manière, est, par le fait, la représentation des sources qui, si elles sont bien captées, fournissent constamment de l'eau transparente. M. Dumont a exprimé cette opinion en posant comme règle qu'il existait sous les graviers et les sables du Rhône, comme sous les cours d'eau d'une nature analogue, un volume d'eau parfaitement clarifié, un véritable fleuve inférieur et souterrain ; que ces rivières étaient de véritables filtres bien supérieurs à ceux qui alimentent les sources ; qu'ils se nettoyaient d'eux-mêmes, par un double procédé, et que leur produit était toujours le même.

M. Dumont conseille alors : 1° de donner la préférence aux galeries latérales sur les bassins filtrants ; 2° de rapprocher autant que possible ces galeries du courant principal du fleuve ; 3° de donner à ces galeries le plus grand diamètre intérieur possible ; 4° de fonder des culées, au niveau de l'étiage seulement, et de constituer en berceau le radier inférieur filtrant.

C'est en s'aidant de ces divers moyens que M. Dumont a pu assurer, tout récemment, à la ville de Nîmes, une distribution journalière de 30,000 mètres cubes d'eau, soit 500 litres par habitant et par jour [1].

Aujourd'hui, les grandes villes comme Londres, Vienne, Berlin et même Alexandrie possèdent des eaux filtrées par des galeries et des bassins analogues, mais malgré les perfectionnements

1. Dumont, *Comptes-Rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1872, t. LXXIV, p. 1451.

apportés en France comme à l'étranger le problème si simple en apparence ne se trouve pas complètement résolu, du moins partout, c'est que sous l'influence des grandes crues, des eaux envahissent quelquefois les galeries et s'écoulent ensuite entraînant avec elles des matières en suspension; d'autre part, pendant la température élevée de l'été, il se développe à l'intérieur des galeries et des bassins filtrants des végétaux cryptogamiques qui ont pour effets de communiquer aux eaux une odeur et une saveur légèrement désagréables.

La seconde manière de filtrer les eaux repose sur la propriété que possèdent certains corps de se laisser traverser rapidement par l'eau et de s'opposer au passage des matières insolubles que le liquide entraîne. Nous allons prendre comme modèle la clarification de l'eau de la Seine, qui a été surtout l'objet d'un grand nombre d'entreprises de cette nature, en nous attachant seulement aux principaux systèmes qui ont le mieux réussi.

En 1805, un nommé Happey établit à Paris, sur le quai des Célestins, le premier appareil de filtrage de l'eau au moyen du charbon [1], du sable et des rognures d'éponge.

Cet établissement, disparu aujourd'hui, se composait de caisses ayant la forme de prismes, qui contenaient à leur partie inférieure une couche épaisse de charbon de bois, placée entre deux couches de sable, et le tout était recouvert, à la partie supérieure, d'une couche d'éponges, que l'on enlevait de temps à autre afin de les nettoyer.

L'eau traversait ces caisses de haut en bas, et elle coulait en pluie dans un réservoir inférieur de manière à reprendre à l'atmosphère les gaz dont elle s'était dépouillée pendant sa filtration : un robinet placé au bas du réservoir servait ensuite à la distribution, qui se faisait dans la ville au moyen de vastes tonneaux fermés.

Plus tard, en 1835, apparut le filtre Fonvielle qui eut une assez grande réputation, mais de courte durée, parce que l'usage en fit bientôt connaître les inconvénients.

Il se composait de couches superposées d'éponges, de cailloux de rivière, de zinc, de limaille de fer et de charbon. Sur

1. L'usage très-ancien de jeter dans les puits et les citernes les charbons provenant du feu de la Saint-Jean, n'avait pas d'autre objet que de purifier les eaux destinées à la boisson.

ce filtre, tombait à ciel ouvert un courant d'eau qui le traversait en descendant et s'échappait définitivement, après la filtration, par un robinet placé au bas de l'appareil.

Plus tard, Fonvielle modifia ce système en substituant les hautes pressions et les filtres fermés aux pressions basses et aux filtres ouverts; et au nettoyage par la filtration en retour, il ajouta le nettoyage par l'action simultanée de plusieurs courants d'eau qui, pénétrant dans la masse du filtre, dans des directions diverses, entraînaient rapidement les matières insolubles déposées dans le filtre.

Dans le même temps que Fonvielle perfectionnait son procédé de filtration des eaux potables, Souchon se livrait à des expériences semblables, et il reconnaissait que les déchets du peignage des laines, les débris provenant de la teinte des étoffes, qu'on appelle pour cela *laines tontisses*, clarifiaient parfaitement les eaux et à peu de frais : un établissement spécial, qui a disparu maintenant, fut créé sur le pont Notre-Dame, et l'usage apprit, par la suite, que le filtre Souchon l'emportait de beaucoup sur tous les autres.

Le principal mérite de ce procédé, reposant en grande partie sur la manière de rendre la laine imputrescible, en la recouvrant d'une couche de tannate de fer, nous allons décrire la série d'opérations que Souchon a indiquées.

La laine tontisse lavée est plongée pendant 5 à 6 heures dans un bain fait avec :

| | |
|---|---|
| Eau de javelle. . . . . | 1 litre. |
| Carbonate de soude. . . . . | 250 gram. |
| Eau . . . . . | 25 à 30 litres. |

On élève la température jusqu'à 50 à 60 degrés, et on lave; la laine est ensuite plongée pendant cinq heures dans un bain bouillant qui a la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Alun. . . . . | 250 gram. |
| Crême de tartre . . . . . | 30 — |
| Eau . . . . . | 12 litres. |

A la sortie du bain d'alun, la laine reste exposée à l'air pendant quelques heures; ensuite on la fait bouillir pendant deux heures avec une infusion de noix de galles, ainsi préparée :

| | |
|---|---|
| Noix de galles. . . . . | 200 gram. |
| Eau bouillante . . . . . | 10 litres. |

Après cet engallage, elle est plongée dans un bain bouillant d'acétate de fer; on répète encore une fois l'engallage et le bain ferrugineux en laissant séjourner la laine dans le deuxième bain pendant plusieurs heures.

On la fait sécher sans la laver, et enfin, on la tient plongée pendant une heure, dans un bain de carbonate de soude préparé dans la proportion suivante :

| | |
|---|---|
| Carbonate de soude . . . . | 250 gram. |
| Eau tiède . . . . . | 20 litres. |

on lave la laine jusqu'à ce que l'eau sorte limpide et sans saveur.

Ces opérations chimiques se résument donc à imprégner la laine de tannate de fer qui la rend imputrescible : nous renverrons aux ouvrages spéciaux pour la manière dont on construit l'appareil Souchon.

Mais si la filtration en grand des eaux troubles des rivières, par les procédés mécaniques indiqués jusqu'à ce jour, présente encore certaines difficultés, il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit des eaux emmagasinées dans des réservoirs de deuxième ordre, et surtout des eaux déjà distribuées dans les habitations; là, les procédés, tel que celui de Souchon, ne laissent rien à désirer, aussi ne saurions-nous trop les recommander aux petites localités qui ne disposent que d'eaux courantes.

A Paris, par exemple, les eaux qui arrivent des réservoirs généraux, dans les fontaines dites marchandes, ne sont pas assez clarifiées pour être distribuées directement aux habitants : on emploie le plus ordinairement, pour les rendre limpides, le filtre Vedel-Bernard qui résume, par le fait, les systèmes Fonvielle et Souchon.

Ce filtre, à haute pression, consiste en un vaste cylindre en tôle, clos de toutes parts, qui contient, de haut en bas : 1° une couche de déchets d'éponges; 2° une couche de laine au tannate de fer; 3° une couche de grés; 4° une couche de charbon et 5° une couche de gravier. L'eau, en pénétrant dans cet appareil, laisse sur les deux premières couches supérieures la plus grande partie des matières insolubles qu'elle renferme, et elle s'écoule par la partie inférieure du cylindre, après avoir traversé les couches de grés, de charbon et de gravier. Sous

une charge de 15 mètres, et avec 1 mètre carré de surface filtrante, on obtient environ 190 à 200 mètres cubes d'eau, par 24 heures; de temps à autre, on nettoie les éponges et la laine en les lavant dans l'eau claire.

Le charbon, les éponges et le sable étant reconnus comme les meilleurs modes de clarifier les eaux troubles, on a cherché à construire des voitures spéciales, munies d'appareils filtrants pour les armées en campagne. Voici la description d'un *fourgon-filtre* dont on doit l'invention à M. Bayley (de Londres), et qui nous semble offrir de sérieux avantages, pour les ambulances volantes des armées.

C'est pendant l'expédition anglaise en Abyssinie que l'on a fait l'expérience, et que l'on a constaté les grands avantages du fourgon-filtre de Bayley, et le gouvernement britannique a immédiatement adopté ce modèle pour le service de l'armée des Indes.

Ce fourgon-filtre porte 250 gallons d'eau non filtrée. Cette eau est renfermée dans une caisse en tôle, qu'un revêtement de bois permet de conserver fraîche, même pendant les grandes chaleurs. Un syphon met la caisse en communication avec un réservoir placé au-dessous; de là, le liquide arrive aux filtres. Au fond du réservoir, se trouve un récipient où les impuretés se déposent mécaniquement, et d'où on les rejette à l'aide de robinets. Par le même procédé, les filtres au nombre de deux sont débarrassés des sédiments dont ils ont été chargés par le passage de l'eau.

Ces filtres se composent de deux couches de sable séparées par une couche de charbon. On peut les nettoyer au moyen d'une pompe à air que l'on adapte aux robinets d'épuration, ce qui fait circuler un courant d'air atmosphérique. L'eau passe par des éponges et traverse ensuite, par le haut, les substances filtrantes. Elle s'épanche alors parfaitement pure et limpide dans des récipients définitifs, vraies fontaines ambulantes, dont les robinets sont situés à l'arrière du fourgon.

En adoptant le système de la filtration de bas en haut, on a obtenu des résultats bien préférables à ceux donnés par le procédé inverse. Chaque récipient contient 25 gallons : une voiture a donc toujours disponible 50 gallons d'eau tout à fait pure. Quand on n'a trouvé que de l'eau très-trouble, il est fa-

cile d'en doubler l'épuration en l'envoyant d'un filtre à l'autre, les filtres sont disposés de telle sorte qu'ils peuvent fonctionner ensemble ou isolément.

Nous citerons encore les fontaines filtrantes, dites *fontaines domestiques*, installées dans le plus grand nombre des ménages parisiens : chacun sait qu'elles se composent d'un récipient en pierre ou en grés séparé vers le tiers environ de sa profondeur, par une table de pierre poreuse naturelle ou artificielle, qui laisse filtrer l'eau, et que l'on recueille à l'aide d'un robinet placé à sa partie inférieure.

Lorsqu'on l'introduit dans la fontaine, l'eau douce contenant toujours un léger excès d'acide carbonique libre réagit sur la pierre calcaire filtrante, et se dépouille, par le fait, de la formation d'une petite quantité de bicarbonate de chaux, de la totalité de son acide carbonique libre [1]. On démontre cette réaction en ajoutant à de l'eau douce ordinaire un volume suffisant d'eau sursaturée d'acide carbonique, afin de communiquer au mélange une réaction franchement acide. Le liquide qui, avant sa filtration, colorait en rouge vif la teinture bleue de tournesol, sort tout à fait neutre au réactif, après avoir traversé la pierre calcaire poreuse.

Quoiqu'il nous semble difficile, du moins pour le moment, de substituer aux fontaines ménagères tout autre système de filtration plus simple et plus économique, néanmoins, nous avons cru devoir signaler ce fait, parce qu'il nous renseigne, au point de vue de la saveur, sur la qualité de certaines eaux douces courantes employées sans filtration, comme celles d'un grand nombre de villes de province, comparativement à l'eau de la Seine, qui, au contraire, est toujours livrée à la consommation, et utilisée après avoir été filtrée [2].

1. Nous avons attribué, comme on voit, cette séparation de l'acide carbonique à une cause tout à fait chimique ; nous devons ajouter néanmoins qu'elle peut être également mécanique, car en substituant du sable fin à la pierre calcaire, on remarque que l'acide carbonique dissous dans les eaux s'en sépare de la même manière.

2. Parmentier avait observé un fait semblable il y aura bientôt un siècle, et voici comment il l'exprime.

« La limpidité et la transparence de l'eau de la Seine, obtenues par le moyen des fontaines filtrantes, sont toujours aux dépens d'une partie surabondante d'air dont cette eau se trouve imprégnée et qui constitue sa bonté, sa légèreté, son *gratter* et la supériorité qu'elle a sur toutes les eaux de rivières connues. On pourrait même, en réitérant ces filtrations à plu-

Depuis longtemps on avait imaginé de clarifier les eaux par la voie chimique. Ainsi, vers le milieu du siècle dernier, on a indiqué l'emploi de l'alun pour précipiter toutes les matières végétales ou minérales contenues dans les eaux bourbeuses. Mais ce moyen qui a joui, autrefois, d'une certaine vogue n'est plus utilisé que dans des cas exceptionnels, parce qu'on a reconnu que l'alun changeait, plus ou moins, la nature chimique de l'eau potable, et ensuite, qu'un excès de ce sel communiquait à l'eau une saveur astringente assez désagréable.

Cependant M. Félix Darcet s'en est servi avec avantage pour clarifier l'eau du Nil; pour cela, l'usage lui avait appris que $0^{gr},50$ d'alun clarifiait complétement, au bout d'une heure, 1 litre d'eau trouble; avec $0^{gr},25$, M. Darcet obtenait le même résultat, mais dans un temps beaucoup plus long.

Voici comment agit l'alun en présence d'une eau douce bourbeuse :

Considérons, pour un moment, que l'alun est un sel composé de sulfate basique d'alumine, d'acide sulfurique libre, de sulfate de potasse et d'eau ayant cette formule

$$2\,(SO^3,\ Al^2\,O^3) + SO^3 + SO^3,\ KO + 24\ HO.$$

En réagissant sur les sels minéraux dissous dans une eau bourbeuse, en particulier sur le bicarbonate de chaux, l'équivalent d'acide sulfurique sature la chaux, mais comme le sulfate basique d'alumine est insoluble, il se précipite, entraînant avec lui, et en formant une véritable laque, les substances insolubles tenues en suspension.

Au lieu d'alun, M. Jeunet a conseillé l'emploi du sulfate d'a-

sieurs reprises, rendre l'eau de la Seine fade, lourde et peu propre à prendre le savon.

« En passant à travers les petits tuyaux que forment les grains de sable les uns vis-à-vis des autres, l'eau de la Seine se dépouille, non-seulement du limon qui la rendait bourbeuse et malpropre, mais encore d'une partie de son air auquel elle doit ses qualités bienfaisantes, de manière, quoique l'usage de filtrer les eaux destinées à servir de boisson remonte à la plus haute antiquité, qu'il n'est pas moins vrai de dire que le pauvre qui boit l'eau de la Seine sans autre apprêt que celui de la laisser simplement déposer dans son vase de terre, a de meilleure eau que le riche avec toutes ses recherches.

« Il existe un gourmet en ce genre, dont le palais est tellement exercé, qu'il sait distinguer au goût une eau filtrée, et la même eau qui ne l'a pas été : celle-ci lui semble infiniment plus savoureuse et plus légère, ce qui provient sans doute de la privation d'un peu d'air. »

lumine simple pour clarifier les eaux bourbeuses de certaines provinces de l'Algérie, et il a constaté que ce sel était aussi actif que l'alun sous un poids moindre dans le rapport de 7 à 10, ensuite qu'on n'introduisait pas de sulfate alcalin dans l'eau clarifiée.

Si, d'une manière générale, on ne doit pas recommander l'usage de l'alun ou du sulfate simple d'alumine pour clarifier les eaux, il ne s'ensuit pas que ces substances ne puissent rendre des services dans des cas exceptionnels. On sait, par exemple, combien les troupes en campagne éprouvent parfois de difficultés pour se procurer une quantité suffisante d'eau limpide. Dans ces conditions, les eaux troubles sont très-avantageusement clarifiées par l'alun, ou mieux par le sulfate d'alumine indiqué par M. Jeunet.

## CHAPITRE XVIII

### APPROVISIONNEMENT D'EAU POTABLE PAR LE MOYEN DE L'EAU DE MER

Les exigences des navigations prolongées ou lointaines forcent souvent les marins à recourir à l'eau de mer pour en obtenir de l'eau potable.

Le problème qui nous occupe, en ce moment, est l'un de ceux qui ont le plus exercé la sagacité des inventeurs, et, de toutes les méthodes proposées, la distillation est celle qui a donné jusqu'à présent les meilleurs résultats.

L'idée de munir les bâtiments, destinés à des voyages de long cours, d'appareils distillatoires, remonte à une époque très-éloignée de nous. Mais on croyait que l'usage de l'eau de mer distillée n'était pas sans influence sur la santé des matelots; d'autre part, tandis que sur quelques navires on se félicitait de son emploi, sur d'autres, on se plaignait de la mauvaise qualité de l'eau produite que l'on pouvait utiliser seulement pour le lavage du linge et la cuisson des aliments, et on la déclarait impropre à être bue. En effet, cette eau, non soumise à une aération suffisante, répandait, après quelque temps de séjour

dans les caisses, une odeur marécageuse, sans parler du goût d'empyreume, ou de brûlé, qu'elle conservait par suite du défaut de surveillance pendant cette opération.

La transformation à peu près complète aujourd'hui de la marine à voile en marine à vapeur, en mettant à la disposition des navires des foyers générateurs de vapeur, et partant d'utiliser celle-ci pour la distillation de l'eau de mer, n'a pas peu contribué à simplifier la question. Depuis cette époque, des appareils nombreux et variés ont été proposés, et mis en expériences, mais aucun n'a paru réunir autant d'avantages que celui de M. Perroy, ingénieur de la marine; aussi, en 1868, a-t-il été rendu réglementaire dans la marine de guerre.

Nous empruntons à l'excellente thèse de M. le docteur Auguste Lefèvre [1], médecin de la marine, la description du système imaginé par M. Perroy, qui permet d'obtenir par la condensation à bord des navires toute l'eau douce dont l'eau de mer fait les frais.

Le problème consistait à distiller de l'eau à la plus basse température possible; qui fût dépourvue de toute odeur d'empyreume; qui fût complétement aérée dès sa sortie de l'alambic condensateur; en un mot, qui fût bonne à boire immédiatement.

L'ensemble des appareils de M. Perroy se compose :

1° D'un générateur de vapeur. Ce sont les chaudières de la machine même qui remplissent cet office;

2° D'un condensateur ou distillateur où s'opère la condensation par l'eau de mer, et dont l'élément principal est la grandeur de la surface réfrigérante;

3° D'un aérateur destiné à balayer, par un courant d'air, l'eau à mesure qu'elle est condensée, et au besoin à l'élever dans le navire;

4° D'un filtre au charbon animal en grains destiné à enlever à l'eau produite l'odeur empyreumatique qu'elle contracte, et à retenir, en même temps, les composés de plomb ou de cuivre qu'elle pourrait enlever aux surfaces métalliques.

1. Aug. Lefèvre. Etude hygiénique sur les moyens d'approvisionnement, de conservation et de distribution de l'eau d'alimentation à bord des navires de la marine impériale. *Thèse pour le doctorat en médecine.* Paris, 1869.

Nous allons revenir sur la description et l'usage de chacun de ces appareils, sauf le générateur de vapeur.

Le condensateur est constitué par une caisse en forme de parallélipipède ayant 0m, 360 de largeur, 1m, 135 de hauteur et 1m, 200 de longueur, sens dans lequel sont renfermés les tubes faisant l'office de serpentins. Ils sont emmanchés dans des plaques sur lesquelles s'appliquent des boîtes à compartiments qui complètent le circuit que doivent parcourir la vapeur et l'eau résultant de sa condensation, à mesure qu'elle se forme. Chaque compartiment renferme deux circuits placés, l'un au-dessus de l'autre, dans le but de séparer, autant que possible, la vapeur condensée de celle qui ne l'est pas encore. A la partie inférieure de l'appareil, ces deux circuits se réunissent en un seul aboutissant au tuyau d'éjection de l'eau douce. A la partie supérieure, les deux premiers tubes sont ouverts dans le conduit afférent de la vapeur destinée à parcourir tous les circuits, jusqu'à ce qu'elle soit complétement condensée, et qu'elle sorte mêlée à l'air.

Le réfrigérant est disposé de manière à fonctionner au mouillage même, sans le secours des petits chevaux de la machine. La prise d'eau se fait directement à la mer par un tuyau de 12 centimètres de diamètre, placé à la partie inférieure. La circulation de l'eau de réfrigération s'établit par la pression ; l'eau monte dans l'appareil, et sort, par un tube de même calibre, placé à la partie supérieure du condensateur.

La condition essentielle pour que le réfrigérant marche seul au mouillage, c'est que ce tuyau d'éjection ne soit horizontal dans aucune de ses parties, mais, au contraire, qu'il aille toujours en montant, soit avec une pente de 0m, 17 par mètre. La longueur du parcours de la vapeur est évaluée à 10 mètres.

Un des avantages du condensateur Perroy est d'aérer l'eau distillée à mesure qu'elle se forme. M. Perroy a atteint ce but au moyen d'un appareil de son invention qui reçoit la vapeur à la sortie du générateur. Celle-ci, en le traversant, entraîne de l'air dans sa course, et l'eau qui se produit, à une température relativement assez basse, en absorbe une partie. L'excès d'air introduit sort par une ouverture ménagée à la partie inférieure du condensateur, et opposée à celle où se trouve le robinet par où s'échappe l'eau distillée. Lorsque l'on veut élever

l'eau sortant du réfrigérant à une certaine hauteur, on ménage cette sortie de l'air de manière à obtenir dans l'appareil la pression nécessaire pour élever l'eau.

Le complément du système est un filtre au charbon animal en grains consistant en une caisse en tôle étamée divisée intérieurement en quatre compartiments séparés par des cloisons verticales percées d'ouvertures alternantes; de telle sorte que l'eau produite traverse successivement toute la masse de charbon contenue dans les quatre compartiments.

D'après M. Auguste Lefèvre [1], l'eau produite par le système Perroy, sous le rapport de la limpidité, des caractères organoleptiques, de la température, de l'abondance, de la parfaite conservation dans les caisses, paraît montrer que la question de distillation de l'eau de mer, si longtemps indécise, est enfin résolue de la manière la plus satisfaisante.

De ce que le charbon absorbe facilement les gaz dissous dans l'eau, on a pensé que l'eau distillée, au sortir du filtre au charbon de M. Perroy, était, sinon en totalité, du moins en partie privée d'air : cela peut être exact, mais il ne faut pas oublier que, sur un navire en marche, l'eau contenue dans les caisses est, comme tout le reste, soumise à un état d'agitation continuelle, qui en renouvelant les surfaces, permet à l'air ambiant de se dissoudre de nouveau.

L'eau douce distillée à bord des navires, dans des appareils métalliques ordinaires, peut contenir accidentellement des oxydes de cuivre et de plomb qui proviennent des soudures et du serpentin de l'alambic. Pour la purifier on met à profit la proprieté que possède le charbon de dépouiller les eaux douces des sels et des oxydes métalliques qu'elles renferment.

M. Amédée Lefèvre, alors directeur du service de santé de la marine à Brest, a fait connaître [2] un filtre en tôle de fer (fig. 17), confectionné par M. Ortolan, et qui a rendu des services réels aux équipages, soumis pendant des mois entiers à l'usage de l'eau distillée dans des vases de métal.

Ce filtre se compose d'une enveloppe extérieure A en forme

1. Loc. citat., p. 63.

2. Lefèvre. De l'emploi des cuisines en appareils distillatoires dans la marine. *Annales d'hygiène et de médecine légale.* 1862, 2e série, t. XVII, p. 275.

de cône tronqué, de 35 centimètres de hauteur. Le fond est fermé par une lame de tôle de 10 centimètres de diamètre, percé à son centre d'une ouverture F circulaire, s'abouchant au tuyau de conduite de l'eau filtrée G; quelques trous pour la pénétration de l'air sont ménagés près de l'ouverture supérieure. Celle-ci a 23 centimètres de diamètre; elle présente un bord rabattu à angle droit, sur lequel viennent se fixer les autres pièces à l'aide d'écrous; elle est recouverte par une calotte C demi-sphérique, percée à son centre d'une ouverture pour la pénétration de l'eau à filtrer D. Le filtre proprement dit est un second cône tronqué B, n'ayant que 18 centimètres de hauteur, qui entre dans le premier sur lequel il est fixé par son rebord. Son fond est percé de trous comme une écumoire; un diaphragme concave, également percé de trous, ferme l'ouverture supérieure. C'est dans cette seconde partie que doit être déposé le charbon en grain. Un kilogramme de cette matière placée entre deux toiles de crin, formant une couche de 10 centimètres d'épaisseur, compose la garniture de ce filtre.

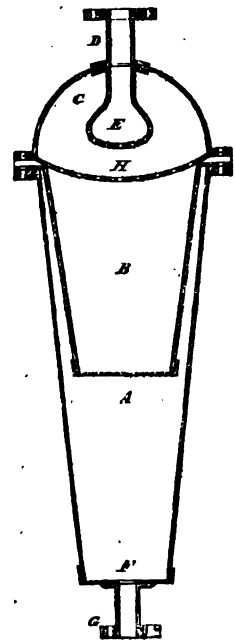


Fig. 17.

## CHAPITRE XIX

### EAUX DOUCES AU POINT DE VUE DE L'HYGIÈNE

Tout n'est point dit en faisant connaître le mieux possible l'eau douce au point de vue de sa position dans la nature, et de ses propriétés physiques et chimiques : il faut encore, et ce n'est pas la partie la moins digne d'intérêt, indiquer à l'homme l'eau qu'il doit préférer pour satisfaire les besoins ordinaires de la vie, et surtout lui signaler celles qu'il doit rejeter comme préjudiciables à sa santé.

Tant que les effets d'une eau douce de qualité douteuse, et utilisée en boisson, se bornent à troubler momentanément les phénomènes ordinaires de la nutrition, le remède le plus efficace à lui opposer consiste à la changer pour une autre, et insensiblement les rouages de l'économie reprennent leur marche habituelle. Mais tous les habitants d'une même localité n'ont pas cette ressource; or, on sait combien de fièvres, à l'époque des grandes chaleurs, c'est-à-dire dans le moment où les eaux se vicient le plus rapidement et le plus profondément, ont pour point de départ l'usage des eaux, ou non suffisamment aérées, ou trop chargées de matières organiques en voie de décomposition, ou d'une température à peu près identique à celle de l'atmosphère. Lorsqu'une épidémie gagne une cité quelconque, il est rare qu'elle ne commence pas par frapper les parties les plus mal partagées sous le rapport de la quantité et de la qualité des eaux. Il est donc alors de la plus grande importance que l'administration publique procure à ses habitants des eaux aussi bonnes et aussi saines que possible. Pour s'éclairer à cet égard, elle a à sa disposition les lumières de la science, qui, dans aucun temps, ne lui fait défaut.

Ainsi que nous croyons l'avoir suffisamment démontré, jamais l'eau disséminée dans l'atmosphère et sur le globe n'est dans un état absolu de pureté. Là encore, on reconnaît qu'à côté de l'eau pure, dans toute l'acception du mot, il existe des matériaux tant gazeux qu'organiques et inorganiques sans la présence desquels les êtres organiques et organisés ne pourraient exister.

Le rôle de l'eau proprement dite ne consiste pas, ainsi qu'on pourrait le supposer *à priori*, à servir seulement de véhicule au bol alimentaire modifié déjà par les sucs de l'estomac. Les gaz et les principes minéraux qu'elle renferme, en apportant leur part d'action dans les phénomènes de la digestion, viennent encore aider à la construction de l'édifice animal. Les substances indispensables à cet effet sont la chaux, la silice et l'acide phosphorique, qui forment le système osseux; les alcalis, dont le sang a besoin; l'oxygène dissous que l'acte respiratoire transforme en acide carbonique, et peut-être même l'azote, qui, avec celui des aliments, augmente la somme de la charpente musculaire.

Les considérations qui précèdent sont reconnues tellement exactes, que l'eau la plus pure, c'est-à-dire privée et de gaz et de principes minéraux, ne peut être employée sans produire des désordres dans l'économie. Une eau ordinaire non aérée et privée, ou à peu près, de matières salines, n'est pas plus digestive que l'eau distillée même aérée. Il n'y a donc pas toujours un rapport à établir entre la pureté et la qualité d'une eau.

Toute eau douce qui, sans apporter du trouble dans l'économie, sert de boisson à l'homme, est dite *potable*. Celle au contraire qui, à défaut d'une quantité suffisante d'oxygène et d'azote, ou bien qui contient des matières organiques et inorganiques en proportion anormale, et enfin qui réagit d'une manière fâcheuse sur l'organisme, est désignée sous le nom d'*insalubre*. Entre les eaux potables et les eaux insalubres viennent se ranger un grand nombre d'eaux de qualité inférieure aux premières, mais qui peuvent servir au besoin de boisson : on les appelle alors *eaux non habituellement potables*.

### § Ier. — Eaux potables.

Pour réunir au plus haut degré la propriété d'être potable, une eau douce a besoin d'être très-limpide, incolore, inodore, froide en été, tempérée en hiver, de saveur agréable et de digestion facile ; elle doit dissoudre le savon sans donner lieu à un précipité, mais seulement à un trouble opalin, enfin cuire les légumes sans les durcir.

Soumise à l'action de la chaleur, une eau potable de bonne qualité ne doit pas se troubler ; son degré hydrotimétrique ne doit pas dépasser 25 degrés ; elle doit être convenablement aérée, c'est-à-dire contenir en dissolution de 20 à 22 cent. cub. d'azote ; 9 à 10 cent. cub. d'oxygène et 20 à 30 cent. cubes d'acide carbonique.

Mais toutes celles qui servent de boisson habituelle à l'homme ne sont pas douées d'aussi heureuses qualités ; souvent un ou plusieurs de ces caractères manquent sans pour cela qu'il en résulte des inconvénients, et on les considère généralement comme potables.

Dans nos climats, la température de l'eau potable doit être en moyenne de 12 à 14 degrés cent.; dans les régions méridionales, l'eau est encore fraîche pendant l'été à 16, 18 et même 20 degrés suivant la température de l'atmosphère.

Si, à proprement parler, tous les sels dissous dans les eaux concourent à rendre les eaux potables, il en est un qui paraît jouir au plus haut degré de cette propriété, c'est le bicarbonate de chaux. Dupasquier a fait deux parts des substances dissoutes ordinairement dans les eaux qui peuvent être utiles ou nuisibles.

Dans les substances utiles il range : 1° l'oxygène atmosphérique; 2° l'acide carbonique; 3° le chlorure de sodium, dont l'expérience journalière démontre la propriété digestive; 4° le bicarbonate de chaux.

Les substances nuisibles sont : 1° les matières organiques en trop grande abondance, et surtout à l'état de putréfaction; 2° le sulfate de chaux; 3° le chlorure de calcium, et le nitrate de chaux, lorsqu'ils existent en quantité trop grande par rapport aux autres sels.

Les expériences si intéressantes de Dupasquier ont montré que dans les eaux douces le bicarbonate de chaux, sauf de rares exceptions, se rencontre constamment et qu'il entre en moyenne pour les trois quarts ou les quatre cinquièmes de la matière calcaire ; il serait, en outre, le seul sel de chaux qui ne rendrait pas les eaux séléniteuses, crues ou lourdes : aussi Fontan et Louyet avaient-ils proposé d'ajouter des solutions de ce sel dans l'eau de mer distillée pour la rendre potable.

Le bicarbonate de chaux, tenu en dissolution à la faveur d'un excès d'acide carbonique, agirait comme excitant pendant le travail de la digestion, à la manière des bicarbonates alcalins; puis, en se décomposant, fixerait son élément calcaire dans le système osseux. Les observations de Dupasquier, reprises par M. Boussingault, au point de vue seulement de l'ossification, n'ont fait que confirmer cette hypothèse.

Les eaux douces qui jaillissent des sources situées dans les terrains crétacés possèdent une telle quantité de bicarbonate de chaux que l'on a quelquefois intérêt à les faire circuler pendant un certain temps à l'air libre ou dans des canaux. L'agitation que ces eaux subissent suffit pour décomposer une partie du bicar-

bonate calcaire, en acide carbonique qui se volatilise, et en carbonate de chaux qui se précipite. Nous citerons comme exemple l'eau de la Dhuys qui, depuis son point de départ, jusqu'à Paris, rencontre de nombreux amas de meulières sur lesquels elle dépose du carbonate de chaux, aussi son titre hydrotimétrique qui est de 23° à la source n'est-il que de 20,55 à Paris [1].

Les autres sels calciques, comme le sulfate, le nitrate et le chlorure, sont peut-être capables, dans certaines circonstances, de céder aux os la chaux que les eaux leur apportent ; mais comme ils sont toujours moins abondants dans les eaux dites potables, on peut en conclure que le bicarbonate de chaux est la substance qui aide le plus au travail de l'ossification.

Pour distinguer les eaux potables de celles qui le sont moins ou pas du tout, on se sert de termes qui rappellent tout de suite, et leur composition approximative, et leurs propriétés hygiéniques. Ainsi, sous le nom d'eaux *légères*, on entend parler des eaux suffisamment aérées et renfermant particulièrement du bicarbonate de chaux et des chlorures alcalins : telles sont les eaux potables au premier degré. Les eaux *lourdes*, au contraire, provenant des puits ou de certaines sources, sont moins aérées ; le sulfate de chaux et les chlorures terreux y dominent, tous sels que les liquides de l'estomac ne parviennent pas à décomposer aussi facilement. On leur applique encore les noms d'eaux *crues*, *dures* ou *séléniteuses* : ce sont les eaux non habituellement potables.

Les eaux douces légères ont généralement coulé sur un radier siliceux. Les eaux lourdes, crues, dures, etc., proviennent des terrains crayeux. Leur saveur est aussi bien différente : tandis que les premières sont agréables à boire, les secondes laissent au palais un goût terreux prononcé. Voyons maintenant l'influence des lieux sur la qualité des eaux dites potables.

Nous venons de dire tout à l'heure que les eaux qui jouissent au plus haut degré de la propriété d'être potables n'avaient eu en général que le contact des terrains siliceux ; telles sont les

1. Belgrand. La Seine. *Etudes hydrologiques*, 1873, p. 153.

eaux des rivières et des sources. Mais toutes ne sont pas également bonnes : celles des rivières, par exemple, présentent des différences qui dépendent de l'état de l'atmosphère, de la saison et du lieu où l'on est dans l'habitude de les puiser.

A l'époque de la fonte des neiges ou des pluies continues elles sont toujours louches, au point que la filtration devient indispensable; puis elles renferment en solution des sels calcaires et des matières organiques provenant de la terre meuble qu'elles ont lavée.

Aux abords des villes, et principalement en aval, elles se sont chargées des égouts qui, à raison de la forte proportion des matières solubles, organiques et en voie de décomposition, leur communiquent une odeur et une saveur désagréables, et enfin réagissent d'une manière défavorable sur l'économie.

Plus une rivière a un écoulement rapide, un radier siliceux, et plus elle est éloignée des cités populeuses, plus l'eau est propre à la boisson. Mise en mouvement incessant par sa pesanteur propre, elle absorbe dans toutes ses parties les éléments de l'air, et perd, par l'effet d'une combustion spontanée, les matières organiques empruntées à l'atmosphère et aux rives entre lesquelles elle s'épanche. Ensuite, les sels calciques, par suite des réactions multiples qui s'accomplissent dans son sein, ou bien qu'elle charrie à l'état de suspension, se convertissent en bicarbonate de chaux soluble aux dépens de l'acide carbonique dissous et ambiant.

Si, au contraire, une rivière a un écoulement lent, par suite des basses eaux, et une température élevée aidant, l'eau se clarifie mieux, il est vrai, mais elle a perdu une partie de la fraîcheur qu'on aime à y trouver, et de plus les matières organiques, tant végétales qu'animales, y abondent davantage, surtout si elle repose sur un lit de limon et qu'elle traverse de grands centres de population. Tout le monde sait que la Seine, à Paris, à l'époque des grandes chaleurs, roule de l'eau d'un aspect verdâtre très-prononcé, à peu près limpide, mais d'une odeur et d'une saveur peu agréables, et enfin que les eaux du canal de cette ville sont infiniment moins potables que l'eau de la Seine.

Une ordonnance toute récente, rendue en Angleterre, concernant l'altération des cours d'eau, classe de la manière suivante

les liquides minéraux ou organiques reconnus susceptibles de produire ces altérations [1].

1° Celui qui contient, en suspension, plus de trois parties en poids de matière minérale sèche, ou une partie en poids de matière organique sèche dans 100,000 parties en poids du liquide;

2° Celui qui contient, en solution, plus de deux parties en poids de carbone organique, ou 0,3 en poids d'azote organique dans 100,000 parties en poids du liquide;

3° Celui qui affecte une couleur distincte à la lumière du jour, lorsqu'on en met une couche de 1 pouce ($0^m,025$) dans une assiette blanche, en porcelaine ou en faïence;

4° Celui qui contient en solution, dans 100,000 parties en poids, plus de deux parties en poids de quelque métal, à l'exception du calcium, du magnésium, du potassium et du sodium;

5° Celui qui, dans 100,000 parties en poids, contient, soit en solution ou en suspension, en combinaison chimique ou tout autrement, plus de 0,05 en poids d'arsenic métallique;

6° Celui qui, après être rendu acide par addition d'acide sulfurique, renferme dans 100,000 parties en poids, plus d'une partie en poids de chlore libre;

7° Celui qui contient, dans 100,000 parties en poids, plus d'une partie en poids de soufre à l'état d'hydrogène sulfuré ou d'un sulfure quelconque soluble;

8° Celui qui accuse une acidité glus grande que celle qui est produite en ajoutant deux parties en poids d'acide chlorhydrique à 1000 parties en poids d'eau distillée;

9° Celui, enfin, qui accuse une alcalinité plus grande que celle qu'on obtient en ajoutant une partie en poids de soude caustique sèche à 1000 parties en poids d'eau distillée.

A part un défaut d'aération, les eaux de sources des roches granitiques, prises à leur point d'émergence, pourraient être considérées comme les plus propres à la boisson. A une grande fraîcheur, toujours invariable, elles joignent la propriété d'être limpides, incolores, inodores et à peu près privées de matières organiques. On leur rend les éléments de l'air qui leur manquent

1. *Bulletin de la société d'encouragement*, n° 236, août 1872.

en partie en les faisant circuler dans des canaux spacieux, et, si on a apporté à leur aménagement tout le soin possible, elles sont potables dans toute l'acception du mot : c'est le cas de beaucoup d'eaux douces que l'on rencontre dans les principales villes des départements de la France.

D'après M. Fauré [1], une eau, pour être très-potable, ne doit pas contenir plus de 0gr,60 de matières salines ou terreuses, et plus de 0gr,01 de matières organiques.

C'est à tort, selon nous, qu'on a rangé parmi les eaux potables, l'eau de pluie; mieux vaudrait, il nous semble, la considérer comme non habituellement potable; d'abord parce qu'elle ne renferme pas une quantité assez grande de principes salins, ensuite parce qu'elle n'est pas utilisée sans avoir été conservée pendant quelque temps. Cette eau, parvenue dans les citernes, y dissout, il est vrai, quelques substances minérales; mais n'ayant pas d'écoulement, elle s'altère physiquement et chimiquement; or, il est rare que les citernes fournissent de bonnes eaux.

### § II. — Eaux non habituellement potables.

Les eaux de puits à eau dormante sont les seules que les auteurs considèrent comme ne pouvant servir généralement de boisson ordinaire à l'homme; nous y joignons, comme nous venons de le dire, les eaux de pluie, ou mieux des citernes, celles-ci n'étant que des puits à eau dormante, mais alimentés différemment; et enfin, les eaux provenant de la fonte des neiges, ou de la glace.

Creusés presque constamment dans les terrains modernes, argileux, crétacés, les puits tiennent en réserve de l'eau dont la qualité laisse généralement à désirer. En s'y accumulant, les eaux ont entraîné pendant leur parcours à travers les couches de terrain, des substances minérales particulières, dans lesquelles dominent les sels de chaux, qui leur communiquent une saveur terreuse [2] et une propriété antidigestive. N'ayant

1. Fauré (de Bordeaux). *Analyse chimique des eaux de Gironde*, Bordeaux, 1853.

2. M. Blondeau est porté à croire que la saveur terreuse des eaux de puits provient de l'alumine dissoute à la faveur de l'acide carbonique.

pas reçu directement le contact de l'air dans toutes leurs parties, elles ne sont jamais aussi aérées que les eaux courantes; c'est ce qui leur a valu l'épithète de *crues* ou *lourdes*. Quant à celles qui, ayant été pendant quelque temps au contact du sulfate de chaux, s'en sont saturées en proportion notable, on les nomme *séléniteuses*, qui rappelle le nom que l'on donnait autrefois au sulfate calcique (sélénite); telles sont les eaux de la plupart des puits situés dans l'intérieur de Paris. Nous ferons observer en passant que de tout temps le sulfate de chaux a été reconnu pour le sel qui diminuait le plus la qualité des eaux.

Les puits, comme les rivières, fournissent de l'eau dont la qualité est très-variable. Les puits à eau vive ou courante sont toujours plus estimés que ceux à eau dormante : cette dernière est moins aérée, plus imprégnée de matières organiques, à ce point que lorsqu'elle est dans le voisinage des écuries, des fosses d'aisances et des égouts, elle devient insalubre.

Si, d'une manière générale, les eaux de puits sont inférieures aux eaux de sources et de rivières, il en est cependant quelques-unes qui ne le cèdent en rien à ces dernières. Un puits à fond imperméable de granit ou d'argile, par exemple, creusé dans un sol siliceux à travers lequel des courants souterrains s'établissent, pourra fournir de l'eau d'une fraîcheur et d'une limpidité remarquables. On en observe plusieurs de ce genre dans le voisinage des grands cours d'eau et qui sont alimentés par les rivières elles-mêmes.

Tout le monde sait que plus les puits sont profonds, plus leurs eaux sont froides; c'est ce qui établit leur supériorité sur les puisards et les citernes, dont le contenu, à une température de quelques degrés seulement inférieure à celle de l'air ambiant, est aussi plus variable.

Quoiqu'on s'accorde généralement à dire que la température d'une eau douce potable doit être toujours inférieure à celle du corps, pour que l'homme parvienne à étancher sa soif, cependant on se demande si l'usage longtemps répété des eaux trop fraîches n'a pas quelques inconvénients sur la santé : les maladies occasionnées dans certaines circonstances par l'usage de l'eau de neige ou de glace trop froide, nous semblent avoir cette origine.

Jusqu'à présent nous avons supposé que les puits, et surtout les puisards et les citernes, étaient construits dans des conditions telles que si leurs eaux n'étaient pas de bonne qualité, elles pouvaient néanmoins servir de boisson. Mais notre embarras est grand pour classer certaines d'entre elles, considérées avec raison comme non habituellement potables, et qui cependant sont employées journellement par un grand nombre d'habitants des campagnes. Nous voulons parler des eaux des citernes et des espèces de réservoirs qu'alimentent les eaux pluviales, ou bien celles provenant de l'infiltration des terres, que rien n'abrite, qui ne sont circonscrites par aucune muraille, en un mot, qui subissent toutes les vicissitudes atmosphériques. Il est triste de penser que dans beaucoup de localités, mal partagées sous le rapport des sources et des rivières, les habitants n'ont à leur disposition que des eaux recueillies de la sorte.

Tant que l'eau de ces réservoirs peut se renouveler et que la température est basse, elle rentre jusqu'à un certain point dans la catégorie des eaux de puits stagnantes; mais lorsque les chaleurs arrivent, les récipients, par suite de l'évaporation spontanée de leur liquide, contiennent de l'eau dans laquelle la proportion des sels a doublé, triplé, quadruplé. La concentration même de l'eau n'est pas le seul inconvénient : étant soumise à l'insolation, elle est le siége de réactions multiples entre les sels solubles et les matières organiques et organisées, et enfin elle sert de milieu à une foule de végétaux et d'animaux microscopiques qui y parcourent toutes les phases de leur existence; on conçoit alors que dans cet état l'eau se trouve à peu près dénaturée; son odeur est désagréable, sa saveur fade, sa fraîcheur nulle; enfin elle ne possède aucun des caractères qui appartiennent aux eaux potables proprement dites. L'usage des eaux ainsi altérées, et que nous pouvons hardiment qualifier d'insalubres, a sur la santé publique des conséquences déplorables et bien dignes d'attirer l'attention des personnes chargées de veiller au bien-être des populations.

C'est ici le cas de parler de l'influence des eaux utilisées en boisson sur le développement de certaines affections.

Il y a une vingtaine d'années M. Grange a fait connaître quelques observations tendant à démontrer que plusieurs affections

endémiques, comme le goître, le crétinisme, étaient dues à la composition particulière des eaux douces [1]. Ainsi, d'après ce praticien, les eaux douces potables ou autres qui contiennent des quantités notables de magnésie, auraient le triste privilége de développer le goître, résultat qui le conduit à admettre que partout où on rencontre des goîtreux on trouve des roches magnésifères et des eaux magnésiennes.

Si les faits annoncés par M. Grange ont été reconnus exacts sur un grand nombre de points, ils ne se sont pas vérifiés pour d'autres; ainsi, dit M. Blondeau, les eaux douces de la ville de Rodez sont cinq fois plus magnésiennes que celles de la vallée de l'Isère, et cependant le goître est inconnu dans la capitale de l'Aveyron.

M. le docteur Nivet, de Clermont-Ferrand, pense que le goître est produit par l'usage des eaux trop froides; mais la grande majorité des physiologistes admet plutôt que cette maladie est le résultat de l'absence des iodures dans les eaux.

Les eaux de pluie utilisées pour la boisson, n'étant le plus ordinairement, que des eaux dites de citernes, nous n'y reviendrons pas ici (*Voyez citernes*).

A côté de celles-ci se placent les eaux qui proviennent de la fonte des neiges ou de la glace et que nous rangeons également parmi les eaux non habituellement potables.

Au dire d'Hippocrate, ces eaux douces seraient les plus mauvaises de toutes parce que, indépendamment de leur saveur fade et de leur digestion difficile, elles communiquent le germe de diverses maladies. Le temps s'est chargé du soin de prouver combien était exagérée l'opinion du père de la médecine. Sans doute, l'eau de neige ou de glace bue peu de temps après sa fusion est à une température beaucoup plus basse que celle des eaux de sources ou courantes, et alors elle peut produire des désordres sur l'économie; mais lorsqu'elle a été abandonnée à l'air, et qu'elle s'est mise à peu près en équilibre de température avec l'air ambiant, elle rentre dans la catégorie des eaux de pluie ou de citernes. Ne sait-on pas qu'il existe des populations entières, assez mal partagées sous le double rapport géologique et géographique, qui font un usage journa-

1. Grange. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXVI, 1849, p. 129.

lier des eaux de neige et de glace, et leur santé ne paraît guère s'en ressentir? Nous citerons, à cet égard, les habitants des hautes vallées des Alpes qui ne boivent d'autre eau que celle de neige ou de glace fondue, et, d'après de Saussure, dans quelques endroits on resterait attaché à l'usage de ces eaux par une sorte de préjugé. Dans certaines contrées boréales, comme en Suède, en Norwége, au Groënland et chez les Esquimaux, la neige ou la glace est fondue dans un vase quelconque, à la faveur d'un brasier de bois résineux, et l'eau qu'on en retire, forme pour une grande partie de ces populations la seule boisson de toute l'année.

Il ne faut pas oublier que si les eaux douces de pluie, de neige ou de glace sont à peine imprégnées de matières minérales ou organiques, leur dissémination dans l'atmosphère, avant de tomber sur le sol, les a notablement saturées des éléments de l'air (azote et oxygène), et surtout de ce principe si mal connu, quant à ses propriétés physiologiques, nous voulons parler de l'ozone. Néanmoins nous leur refusons la qualité d'eaux très-potables parce qu'elles ne sont pas assez imprégnées de sels minéraux, et si la santé des populations qui les utilisent s'en accommode assez bien, c'est que l'usage journalier qu'on en fait a habitué l'économie à prendre dans les aliments ordinaires les matériaux inorganiques que la boisson lui refuse. Ici, comme partout, la nature n'aliène jamais ses droits.

D'après ces quelques observations, on aurait donc tort de considérer les eaux de pluie, de neige ou de glace comme absolument impropres à la boisson; mais il est évident que, dans l'espèce, les eaux douces franchement telluriques doivent toujours être préférées aux eaux douces atmosphériques; tel est le motif qui nous fait regarder ces dernières comme non habituellement potables.

### § III. — Eaux douces insalubres.

Comme eaux insalubres ou nuisibles à la santé, nous considérons toutes celles qui, par la nature et la proportion des matières organiques, des sels minéraux et des gaz qu'elles renferment, sont profondément altérées dans leurs propriétés physiques et chimiques : de ce nombre sont les eaux des mares et

des réservoirs, enfin toutes les eaux stagnantes qui reçoivent directement le contact de la lumière.

Non-seulement ces eaux sont impropres à la boisson, mais encore leur odeur, leur saveur et les matières organiques en décomposition qui les souillent ne permettent pas même de les employer aux divers usages domestiques et économiques ; enfin, les exhalaisons qu'elles répandent, surtout à l'époque des chaleurs, sont très-préjudiciables à la santé publique, partout où elles se rencontrent en grande masse sur les sols imperméables.

Dans un grand nombre de localités on a vu des épidémies sévir avec une très-grande intensité par le fait même du voisinage ou de l'usage d'eaux stagnantes corrompues, mais ces épidémies cessaient dès que les causes qui leur donnaient ordinairement naissance avaient disparu.

On doit surtout ranger parmi les eaux insalubres celles qui servent au rouissage du lin ou du chanvre. Ces végétaux abandonnés pendant la température de l'été dans les eaux stagnantes ou courantes, subissent une véritable fermentation putride qui a pour résultats de détruire la plus grande partie de la matière organique azotée, et de laisser intacte la cellulose qui se trouve convertie par ce moyen en fibre textile.

Les eaux de rouissage ne sont pas seulement nuisibles aux hommes, mais aux poissons. D'autre part, l'odeur excessivement forte qu'elles répandent les rendent à une certaine distance très-préjudiciables à la santé publique. Il est à désirer que l'industrie trouve enfin le moyen de rouir le lin et le chanvre autrement que par l'eau.

### § IV. — Eaux d'égouts.

Les eaux qui ont été employées aux usages domestiques et industriels sont dans un tel état d'impureté que leur éloignement des cités populeuses devient indispensable ; elles contiennent, en effet, la plus grande partie des détritus minéraux et organiques qu'elles ont rencontré sur la voie publique, les eaux ménagères des maisons, des eaux vannes, des résidus de fabriques, et enfin toutes les matières organiques plus ou moins corrompues par la putréfaction. C'est assez dire combien l'accumulation de ces eaux dans le voisinage des habitations est

préjudiciable à la santé publique; mais, d'autre part, ces liquides, très-chargés de matières organiques azotées, constituent pour l'agriculture une source considérable de richesses, aussi n'est-on plus dans l'usage, comme autrefois, de les déverser dans les cours d'eaux qu'elles corrompaient à leur tour.

D'après une analyse de M. Hervé Mangon, les eaux de l'égout de Rivoli, à Paris, contenaient, par litre, 1gr 726 de matières fixes, dont 1gr 242 en dissolution, et 0gr 484 en suspension.

A Leicester, les eaux des égouts renferment, par litre, d'après MM. Aikin et Taylor :

| | |
|---|---|
| Matières dissoutes . . . . . | 1 gr. 4014 |
| Matières en suspension. . . . . | 1 9977 |
| | 3 gr. 3991 |

A Londres et à Leicester, on a tenté de désinfecter les eaux d'égout au moyen de la chaux, d'après le conseil de MM. Hoffmann et Henry Witt. Ces chimistes ont constaté qu'en versant dans 200 litres de ces eaux un lait de chaux fait avec 1 litre d'eau et 52 grammes de chaux, on obtenait, en une heure, une précipitation complète des matières tenues en suspension. Le liquide qui offre seulement une légère opalescence, conserve néanmoins une odeur très-sensible que l'action prolongée de l'air développe de plus en plus, en sorte que ces eaux, en partie désinfectées, ne tarderaient pas à infecter les cours d'eau si on les déversait en grande quantité à la fois et d'une manière continue, comme à Londres, dans la Tamise.

Mais il résulte des expériences de M. Vay, 1° que la chaux ne précipite que la matière organique insoluble, 2° que l'ammoniaque contenue dans le précipité provient uniquement de la matière organique insoluble, et que la chaux ne fixe aucune partie de l'ammoniaque soluble, 3° que la potasse soluble n'est pas fixée, 4° que les cinq sixièmes de l'acide phosphorique sont précipités.

Nous considérons cependant, avec M. Hervé Mangon, que dans un grand nombre de localités, l'emploi de la chaux peut rendre de grands services, parce que cette substance, non-seulement détermine la précipitation rapide de toutes les matières

en suspension, dans les eaux d'égouts et de vidanges les plus impures, et en arrête la fermentation, mais encore forme avec l'acide urique, l'acide phosphorique, les matières grasses, etc., des composés insolubles; qu'elle absorbe les gaz acide carbonique et sulfhydrique; qu'elle décompose le carbonate et le sulfhydrate d'ammoniaque, et qu'elle fait subir ainsi aux éléments les plus fétides des eaux vannes et des matières solides des égouts une transformation qui en atténue singulièrement l'odeur et l'insalubrité, et, en dernière analyse, n'y laisse jamais, à beaucoup près, un millième de matières organiques en dissolution.

Depuis un certain nombre d'années, les villes de Paris, de Londres et de Bruxelles ont compris tout le parti que l'hygiène et l'agronomie devaient retirer de l'utilisation rationnelle des eaux d'égout, et les résultats auxquels on est arrivé méritent de fixer spécialement l'attention des chimistes.

A Paris, par exemple, où le volume des eaux de cette nature n'est pas moindre de 250, 000 mètres cubes par jour, M. Lechatelier a imaginé un système d'épuration chimique qui a donné lieu récemment à des remarques importantes de la part de plusieurs ingénieurs.

Voici d'abord comment on opère aujourd'hui :

Les égouts de la ville de Paris ont 600 kilomètres de longueur, et ils servent à conduire toutes les eaux pluviales et domestiques, résidus industriels, lavages publics, etc., dans deux collecteurs qui aboutissent à Clichy. Un troisième collecteur réunit les eaux sales d'une partie de Montmartre, de la Villette, de Belleville, de Charonne, ainsi que les eaux vannes de vidange sorties de Bondy, et va déboucher à Saint-Denis.

A Clichy, une pompe élève ces eaux dans de vastes bassins où elle est mélangée avec du *sulfate d'alumine* dans la proportion de 200 grammes par mètre cube de liquide, ce qui correspond à une dépense de 1 centime environ. Presque toutes les matières qui étaient en suspension se précipitent, et de plus le sulfate d'alumine, se décomposant en présence des sels minéraux, abandonne de l'alumine qui précipite, à la manière des laques, une notable quantité de substances dissoutes.

1 mètre cube d'eau d'égout donne, en moyenne, 3 kilogrammes de matières solides qui forment un excellent engrais contenant, indépendamment d'une proportion sensible de phos-

phates, les neuf dixièmes des matières azotées et organiques, et les matières minérales dissoutes ou en suspension.

Quant à l'eau décantée dite *eau blonde*, à cause de sa teinte légèrement jaunâtre, et que l'on utilise pour l'irrigation des terres, elle jouit d'une propriété non moins fertilisante que l'engrais solide : elle renferme, en effet, des quantités sensibles de matières minérales en suspension, un peu de matières azotées et organiques, et la totalité des sels alcalins que renfermaient les eaux d'égouts. Voici, du reste, la composition de ces différents mélanges.

**Composition des eaux d'égouts et de leurs produits.**

| EAUX NOIRES. | | EAUX BLONDES. | | DÉPOT : TERREAU. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Substances suspendues et dissoutes dans 1 mètre cube d'eau d'égout. | Moyenne de neuf mois, janvier à septembre. | Substances dissoutes dans 1 mètre cube d'eau épurée. | Moyenne de neuf mois, janvier à septembre. | Substances insolubles | Moyenne de neuf mois, janvier à septembre. |
| Matières minérales.. | 1,893 | Matières minérales.. | 0,595 | Matières minérales.. | 1,421 |
| Matières organiques. | 0,657 | Matières organiques. | 0,101 | Matières organiques. | 0,574 |
| Soude..... | 0,116 | Soude..... | 0,116 | Acide phosphorique. | 0,013 |
| Potasse..... | 0,028 | Potasse..... | 0,028 | Azote..... ... | 0,017 |
| Acide phosphorique.. | 0,013 | Azote..... | 0,016 | | |
| Azote..... | 0,033 | | | | |
| Total..... | 2,740 | Total..... .. | 0,856 | Total..... | 2,025 |

Le phosphate d'alumine naturel, qui se rencontre en si grande abondance dans les mers occidentales, et principalement dans l'île d'Alto-Velo, a été proposé, en Angleterre, par MM. Forbes et Price pour désinfecter les eaux de la Tamise en aval de Londres, et les résultats qu'on en a obtenus ont paru assez satisfaisants.

Ce phosphate est composé de 39 0/0 d'acide phosphorique et de 27 0/0 d'alumine. Pour s'en servir, on le réduit en poudre fine et on le traite par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, dans la proportion de 7 d'acide pour 10 de phosphate naturel. Le mélange se convertit en une pâte ferme que l'on délaye dans les eaux à désinfecter. Il se produit un dépôt abondant tandis que le liquide qui le surnage est parfaitement lim-

pide et à peine adorant. MM. Forbes et Price ont observé que cette pâte additionnée d'un lait de chaux donnait encore un antiseptique plus puissant.

La proportion de phosphate d'alumine est de 1000 kilogr. pour 15,000 mètres cubes d'eau : dans une expérience faite avec l'eau de la Tamise en aval de Londres, le dépôt qui s'était formé renfermait 62,26 p. 0/0 de phosphates, 20, 11 de matières organiques, représentant une quantité d'azote qui correspondait à 0,69 p. 0/0 d'ammoniaque.

Ce procédé a, on le voit, une certaine analogie avec celui qui se pratique à Asnières pour la désinfection des eaux des égouts de Paris.

Les expériences faites à Clichy et dans la plaine de Genevilliers sembleraient prouver : 1° que l'emploi agricole des eaux d'égout, sous le climat de Paris, peut s'appliquer à la culture de toutes sortes de végétaux, sans porter atteinte à la salubrité ; 2° que l'épuration, par le sulfate d'alumine, réussit pratiquement, et que le dépôt, sans être un engrais extraordinairement puissant, est utilisable comme le fumier à courte distance. Mais le temps s'est chargé de dévoiler certains inconvénients qui finiront peut-être par faire abandonner un jour le mode chimique de l'épuration des eaux d'égout, du moins en ce qui regarde la ville de Paris.

M. Ronna [1], par exemple, qui a étudié avec un soin remarquable toutes les méthodes d'utilisation des eaux d'égout soit en France, soit à l'étranger, adresse au procédé Lechatelier le reproche de conserver la vidange avec son bruit nocturne, ses émanations infectes, l'écoulement par le ruisseau des eaux vannes prétendues désinfectées qui se rendent à l'égout, et vont y favoriser les fermentations putrides. Les égouts collecteurs forment un courant épais et noirâtre qui, débitant environ 1 mètre cube à la seconde, arrive à Asnières qu'il infecte de ses émanations, tombe dans la Seine, et empoisonne le fleuve au-dessous de ce point, amenant ainsi la double viciation de l'air et de l'eau.

Les eaux vannes, ajoute encore M. Ronna, si riches en ma-

1. *Revue universelle des mines*, 1866. (*Annales d'hygiène et de médecine légale*, 2e série, t. XXX, p. 214.)

tières fertilisantes sont perdues ; les procédés qu'on emploie pour transformer en poudrette les matières solides font perdre 9/10 d'azote et, pendant tout le temps de la dessiccation, la masse des matières fécales est en proie à une fermentation des plus intenses.

On sait, par des expériences irréfutables, que l'eau d'égout se dépouille de toutes ses matières solides, d'une partie de ses sels minéraux et organiques, lorsqu'elle traverse des couches arables ; d'autre part, on sait aussi que le dépôt organique, laissé par les eaux d'égout, soit dans les rigoles, soit dans les bassins, perd la totalité de son odeur, à la suite de son exposition prolongée à l'air. Tel est le principe qui, en Angleterre, a servi de base pour désinfecter les eaux de la ville de Londres, et pour faire servir ces liquides à l'agriculture.

MM. Napier et Hope, de Londres, ont constaté que la séparation des matières fertilisantes obtenue par la voie chimique ou même mécanique, constituait une manière peu économique d'utiliser les eaux d'égout, et un procédé d'assainissement très-douteux ; c'est que le degré de fertilité de ce nouveau genre d'engrais se trouve considérablement augmenté par la présence des résidus des villes et surtout des matières fécales.

Pour remédier à cet inconvénient, MM. Napier et Hope ont fait établir, dans la ville de Londres, de nombreux collecteurs qui recueillent toutes les eaux dites insalubres, et qui les déversent dans de longs et vastes aqueducs construits au dehors de la ville. Des endiguements et des pompes à feu permettent ensuite de répandre ces eaux *dans leur état naturel*, sur des prairies naturelles et artificielles, et sur des champs labourés éloignés le plus possible des habitations.

Lorsque les eaux ont circulé ainsi sur les prairies pendant quelques heures seulement, au moyen de fossés et de rigoles découvertes, celles qui s'écoulent des terres sont à peu près dépouillées de leurs éléments putrides, et peuvent être déchargées sans inconvénients sensibles dans les cours d'eau voisins.

On obtient de la sorte, en Angleterre, cinq à six coupes de fourrages par an, avec des eaux d'égout dont la valeur varie entre 12 et 15 centimes le mètre cube.

La Belgique n'a pas tardé à suivre l'impulsion qui lui avait été si bien donnée par la France et l'Angleterre ; elle a ima-

giné, pour l'utilisation de l'eau de ses égouts, un système mixte qui peut réunir certains avantages en apparence, mais que le temps a encore besoin de sanctionner.

Depuis très-peu de temps, les eaux des égouts de la ville de Bruxelles, mises à l'abri des eaux ordinaires, sont recueillies, à l'aide d'aqueducs, à 5 kilomètres de la ville, dans de vastes bassins où elles subissent une clarification toute mécanique, tendant à les débarrasser des matières en suspension; au sortir de ces bassins les eaux sont déversées sur des prairies en exploitation régulière.

Quel sera l'avenir de ce mode d'installation des eaux d'égout? nous ne saurions le dire dès maintenant, mais, ce que nous pouvons déjà signaler, c'est que la clarification par le repos ou par le filtrage des eaux d'égout n'a pas toujours fourni des résultats satisfaisants. Ainsi M. de Freycinet [1] annonce qu'à Birmingham et à Blackburn, où le système belge avait été déjà mis en pratique, on a été obligé d'y renoncer, parce que les liquides écoulés étaient pour les rivières une grande cause de corruption, malgré les quantités considérables de matières solides qu'on avait retenues soit dans des bassins, soit à l'aide de filtres disposés *ad hoc*.

En résumé, dit M. de Freycinet [2], la distance à faire parcourir aux eaux d'égout n'est rien; la hauteur à leur faire franchir est peu de chose; tout dépend de la nature du terrain et des facilités qu'il offre à l'écoulement. Comme il y a bien peu de villes autour desquelles on ne puisse trouver, dans un rayon plus ou moins étendu, quelque endroit propre à des irrigations de prairies, on est en droit de conclure, qu'à peu près partout, l'application directe à la culture de l'eau d'égoût, *qui reçoit les matières fécales de la population*, est non-seulement un moyen efficace d'assainissement, mais peut encore devenir une opération lucrative pour ceux qui savent la pratiquer.

Les eaux d'égout contenant beaucoup de sels ammoniacaux, on a cherché le moyen d'en isoler l'ammoniaque par un pro-

1. De Freycinet, Mille et Durand Claye. *Emploi des eaux d'égout en agriculture et en horticulture.* (*Annales d'hygiène et de médecine légale*, 2e série, t. XXXIII, 1870, p. 328.)

2. De Freycinet. *Emploi des eaux d'égout de Londres.* (*Annales d'hygiène et de médecine légale*, 2e série, t. XXIX, 1868, pag. 103.)

cédé, très-simple en apparence, mais trop dispendieux pour qu'il fournisse des résultats avantageux. On précipite l'ammoniaque en versant dans l'eau un sel de magnésie et du phosphate de soude; on produit ainsi du phosphate ammoniaco-magnésien qui est recueilli, lavé, séché, puis mélangé de chaux et calciné dans des cornues analogues à celles qui servent dans la préparation du gaz. L'ammoniaque se dégage à l'état de gaz que l'on reçoit, soit dans l'eau, soit dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu d'eau.

On a souvent attribué la mortalité exceptionnelle des poissons, pendant les grandes chaleurs de l'été, aux matières des égouts déversées dans les cours d'eau.

Il ne faut pas attacher à ce fait une importance plus grande qu'elle mérite, car les poissons vivent souvent dans des eaux stagnantes plus corrompues que celles de ces cours d'eau. Ce qui semble plus probable c'est que les eaux, altérées par les fabriques, ont une influence plus pernicieuse que les eaux des égouts proprement dites. En voici un exemple frappant :

A Gisors (Eure), des eaux provenant de sucreries, et qui étaient conservées pendant quelque temps, produisirent un liquide infect contenant une grande quantité de *bacterium ;* or, quand ces eaux furent versées dans la rivière, tous les êtres vivants qu'elle contenait sur 10 kilomètres de longueur, moururent, et la pisciculture, jusque-là prospère, fut totalement détruite.

Mais à cette cause, évidemment irréfutable, s'en joint une autre dont on doit tenir compte suivant les circonstances.

Ainsi, la mortalité presque générale des poissons de certains cours d'eau a été observée là où il n'existait pas de fabrique, et où l'analyse ne constatait rien d'anormal. Nicklès[1], conduit à étudier un fait de cette nature, a observé que lorsque par suite d'une crue subite, une rivière déborde sur un terrain qui avait été, au préalable, soumis à une forte insolation, l'eau s'échauffe, le coefficient de solubilité de l'oxygène diminue, le gaz vivifiant s'échappe et le poisson ne trouvant plus l'air nécessaire à la

1. Nicklès. *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. VIII, 1868, p. 253.

respiration se pâme tout comme il le fait quand on le place dans de l'eau tiède.

## § V. — Eaux vannes

Les matières des fosses d'aisances contiennent, en moyenne, les trois quarts de liquide auquel on donne le nom d'*eau vanne*, rappelant ainsi les bassins superposés, munis de vannes de décharge, dans lesquels on fait la séparation des matières fécales liquides des matières solides.

Les eaux vannes, par la variété et la proportion des matières azotées qu'elles renferment, et surtout par le sulfhydrate et le carbonate d'ammoniaque, comme aussi par les phosphates qui s'y trouvent, constituent des liquides d'une odeur très-repoussante, mais d'une très-grande valeur comme engrais, lorsqu'ils sont convenablement appropriés. Malheureusement les difficultés qu'on éprouve parfois, pour les désinfecter, font que dans un très-grand nombre de localités l'agriculture n'en tire aucun profit.

Dans les villes un peu importantes, les eaux vannes sont isolées des parties solides par des moyens spéciaux, et elles sont ensuite déversées dans les cours d'eau ou même sur le sol, tandis que les matières solides sont utilisées comme engrais sous le nom de *poudrette*. Cette pratique est d'autant plus fâcheuse que la poudrette n'est pas un engrais de longue durée, et que les eaux vannes sont principalement chargées des sels ammoniacaux les plus assimilables par les plantes.

M. Boussingault a analysé les eaux vannes prises dans douze quartiers différents de Paris, et il a trouvé qu'un litre contenait 6 gr. 20 d'azote au maximum, 2 gr. 48 au minimum et en moyenne 3 gr. 41.

De son côté, M. L'hote a comparé la composition des eaux vannes et de la poudrette provenant des vidanges de Paris et il a obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant.

| | | EAUX VANNES DE BONDY représentant 31,80 de résidu sec par litre pesant 1023 gram. | ENGRAIS SEC OBTENU avec les eaux vannes de Bondy. (procédé Chodzko). | POUDRETTE SÈCHE et ancienne retirée des bassins de Bondy, en 1860. |
|---|---|---|---|---|
| | Pour un litre. | Pour 3 litres 14 représentant 100 grammes de résidu sec. | Pour 100. | Pour 100. |
| Matières organiques azotées. | 12,80 | 40,25 | 65,13 | 47,00 |
| Ammoniaque toute formée à l'état de sel fixe ou de carbonate. . . . | 5,21 | 16,7 | 0,74 | 0,85 |
| Acide nitrique. | » » | » » | Traces. | 0,13 |
| Acide phosphorique . . . . | 1,35 | 4,24 | 5,14 | 5,09 |
| Eau . . . . . | 991,20 | 3112,36 | » » | » » |
| Azote total. . . | 4,42 | 13,91 | 5,10 | 2,10 |

La conséquence de ces faits est facile à déduire, ajoute M. L'hote, c'est qu'en soumettant les eaux vannes immédiatement à l'évaporation, dans des conditions convenables, on pourrait en retirer un engrais infiniment supérieur à la poudrette, et dans lequel se trouveraient concentrées, en grande partie au moins, les matières fertilisantes que les eaux renferment et qui échapperaient ainsi à la fermentation destructive que subissent les matières fécales accumulées dans les bassins de la voirie de Bondy.

Il y a environ 20 ans, les eaux vannes séparées des matières solides pendant la vidange même des fosses, ou dans les dépotoirs, étaient versées telles quelles dans les cours d'eau que l'on infectait sur un très-long parcours, lorsque ces opérations étaient répétées chaque jour; à Paris, par exemple, où la proportion de matières fécales enlevées chaque nuit, atteint un chiffre considérable, les riverains de la Seine souffraient beaucoup de l'infection de ce fleuve, et ne pouvaient utiliser, qu'à une très-grande distance de Paris, les eaux que le contact de l'air avait en partie assainies. C'est alors que le 29 novembre 1854 parut une ordonnance de police qui prescrivit la désinfection des matières contenues dans les fosses avant leur extraction, et on reconnut que les agents chimiques employés opéraient

une précipitation complète, qui rendait les eaux vannes claires, inodores, et permettait de les laisser écouler sur la voie publique. Aujourd'hui, toutes ces eaux vannes désinfectées et rejetées dans les égouts vont se perdre dans les collecteurs où elles subissent, à Clichy, avec les eaux de tous les égouts de Paris, le traitement par le sulfate d'alumine, ainsi que nous l'avons dit dans le précédent chapitre (*Eaux d'égout*).

La désinfection préalable des eaux vannes s'opère, à Paris, et dans les grandes villes, au moyen d'un mélange de sulfate de fer et de sulfate de zinc, notamment ce dernier, qui sont dissous dans une petite quantité d'eau, et que l'on verse dans la fosse au moment où elle est ouverte; mais le liquide qui paraît réussir le mieux se compose, pour un litre d'eau, de 25 parties de sulfate de zinc et de 10 à 20 parties de sulfate de cuivre. Après un brassage suffisant, presque toute l'odeur méphytique a disparu, et les eaux vannes qui résultent de la séparation des matières fécales solides peuvent être déversées dans les égouts sans gêne, ou à peu près, pour les habitants [1].

## CHAPITRE XX

### EAUX DOUCES AU POINT DE VUE DE L'ÉCONOMIE DOMESTIQUE.

Une eau douce peut être impropre à la boisson, et être employée, avec avantage, pour certains usages de la vie domestique, comme le service des bains, des lavoirs, etc.

Il existe cependant quelques exceptions à cette règle; ainsi, l'eau d'Arcueil ne peut cuire les légumes, ni dissoudre le savon, et malgré cela elle est utilisée en boisson par une partie de la population parisienne; mais, toutes choses égales d'ailleurs, on doit préférer les eaux qui réunissent toutes les conditions de pureté.

Les eaux de puits sont plus souvent destinées à la vie domes-

1. Nous devons dire cependant que les eaux vannes traitées par les sels métalliques comme les sulfates de fer et de zinc conservent encore assez souvent une odeur un peu désagréable.

tique qu'à la vie animale. M. Blondeau a montré que celles qui contiennent seulement 4 à 5 décigrammes de matières salines, et une petite quantité de substances organiques, étaient propres à la boisson; avec 1 gramme, elles peuvent être bues sans trop d'inconvénient : mais elles ne cuisent pas les légumes et ne dissolvent plus le savon, lorsque la proportion de chaux ou de magnésie s'élève à 0gr, 1; enfin si, outre ces bases, elles renferment seulement 0gr, 1 de matières organiques, elles deviennent impropres et à la boisson et aux usages économiques.

Toutes les fois qu'une eau douce, même légèrement calcaire, est chauffée avec des matières organiques, le dépôt de sulfate et de carbonate de chaux entraîne avec lui, par suite d'affinités spéciales, une partie de ces substances dont les laques sont la plus exacte représentation. C'est ainsi que le thé, le café [1], toutes les décoctions végétales, le bouillon de viande, etc., sont infiniment meilleurs, si on les prépare avec de l'eau de pluie, qu'avec de l'eau séléniteuse ou même de rivière.

La présence des sels de chaux, en quantité un peu considérable, occasionne pour le savonnage des pertes de savon que les importantes recherches de MM. Boutron et Boudet permettent facilement d'apprécier.

« Ainsi, disent ces savants, étant donnée une eau qui marque 20° à l'hydrotimètre, comme chaque degré représente 1 décigramme de savon neutralisé ou détruit, cette eau en décompose évidemment en pure perte 2 grammes par litre, ou 2 kilogrammes par mètre cube. »

Le tableau suivant, que nous empruntons à l'ouvrage de MM. Boutron et Boudet [2], indique dans quelles limites se fait cette perte de savon avec les eaux d'une pureté variable et d'origine diverse.

1. M. Hugueny rapporte que les chimistes Laurent et Gerhardt prenaient souvent, au laboratoire de la Monnaie, leur café préparé à l'eau distillée. (*Recherches sur la composition chimique et les propriétés des eaux potables.* Paris, Strasbourg, 1835.)

2. Boutron et Boudet. Hydrotimétrie. Nouvelle méthode pour déterminer les proportions des matières en dissolution dans les eaux de sources et de rivières. Paris. 1866, 4e édition.

| EAUX. | DEGRÉS hydrotimétriques | Savon décomposé avant de produire la mousse (pour 1 mètre cube). |
|---|---|---|
| Eau de pluie | 9°5 | 350 gram. |
| — de la Garonne | 5° | 500 |
| — de la Loire | 5°5 | 550 |
| — du puits de Grenelle | 9° | 900 |
| — du Rhône | 15° | 1,500 |
| — de la Seine (pont d'Ivry) | 17° | 1,700 |
| — de la Seine (Chaillot) | 23° | 2,300 |
| — de la Marne | 23° | 2,300 |
| — de la Dhuis | 24° | 2,400 |
| — de l'Ourcq | 30° | 3,000 |
| — des Prés-Saint-Gervais | 72° | 7,200 |
| — de Belleville | 128° | 12,800 |

On évalue à 400,000 livres sterling l'économie que feraient annuellement les habitants de la ville de Londres si l'eau de leurs fontaines publiques était de meilleure qualité.

Tout le monde sait que les eaux trop calcaires ne sont pas aptes à cuire les légumes : voici la cause de ce phénomène tout chimique.

L'albumine végétale, ou légumine, qui existe en très-notable quantité dans les fruits de certaines légumineuses comme les pois, les haricots et les lentilles, a la propriété de former avec la chaux des composés insolubles dans l'eau. Pendant l'ébullition de l'eau, et par suite des réactions qui s'opèrent entre les sels de chaux et la légumine, celle-ci se sature de chaux et se convertit en une matière très-insoluble, dure qui fait supposer que la matière organique n'a pas subi l'action de la chaleur.

## CHAPITRE XXI

### EAUX DOUCES AU POINT DE VUE DE L'INDUSTRIE

Le degré de pureté d'une eau douce employée dans l'industrie a également son importance ; ainsi, la présence des sels calcaires, en quantité anormale, peut avoir tantôt une utilité, tantôt des inconvénients, pour l'impression des tissus.

Et d'abord disons que tous les sels à base de chaux ne réagissent pas de la même manière sur les principes colorants.

Dans des essais comparatifs de teinture exécutés, à Lyon, par plusieurs fabricants, et sous le patronage de Dupasquier, on a vu que, pour les bains de teinture au bois de Brésil, au bois d'Inde, au quercitron, à la gaude, à l'indigo et à la cochenille, les eaux de source des bords de la Saône, plus calcaires et plus minéralisées, l'emportaient sur les eaux du Rhône. En outre, Dupasquier, examinant l'action spéciale de chacun des sels dissous dans les eaux employées dans la teinture lyonnaise, est arrivé à prouver que le carbonate de chaux est le seul qui développe l'intensité de couleur des décoctions tinctoriales; que le sulfate de chaux, le chlorure de calcium et le sulfate de magnésie sont sans action ou ne font qu'altérer plus ou moins les matières colorantes; enfin que l'acide carbonique, s'il agit, ce qui a lieu seulement sur un petit nombre de substances, n'a qu'une action peu marquée et ne fait qu'éclaircir légèrement les couleurs. L'action du carbonate de chaux semble encore différente de celle des autres sels; ainsi, Dupasquier a constaté que ce sel ne se borne pas à réagir sur la matière colorante, mais encore qu'il facilite sa dissolution dans l'eau. « Cette remarque, dit-il, s'accorde parfaitement avec l'observation pratique des teinturiers, que les eaux de sources calcarifères produisent une économie d'environ un cinquième quand on les emploie, au lieu d'eaux du Rhône et de la Saône, pour préparer les décoctions tinctoriales. »

Il faut dire, néanmoins, que lorsque la proportion de chaux est trop considérable, les résultats qu'elle procure sont très-nuisibles à la teinture; ainsi, une eau très-séléniteuse que l'on fait bouillir avec des matières colorantes ne tarde pas à précipiter le principe colorant et à former des laques. Enfin, le décreusage de la laine n'est possible qu'avec des eaux très-peu calcaires; une eau sensiblement ferrugineuse nuit au blanchiment des tissus et produit des taches de rouille.

On a constaté que pour la fabrication de la bière, et surtout pour l'opération du maltage, l'eau devait contenir le moins possible des sels terreux. Dans certaines villes manufacturières où se pratique spécialement la trempe du fer pour la coutellerie,

comme à Thiers (Puy-de-Dôme), on attribue la bonne qualité de l'acier à l'eau pure dont on dispose.

C'est également à la grande pureté de ses eaux que la ville d'Annonay (Ardèche) doit l'importance de son industrie : à l'époque où le blanchiment au chlore était encore inconnu, les eaux étaient précieuses pour donner au chiffon une grande blancheur, ainsi qu'au papier qu'on en obtenait. Les belles soies blanches d'Annonay, qui n'ont pas de rivales dans le monde, ne doivent leur mérite qu'aux eaux employées pour le décreusage.

Nous n'en finirions pas si nous voulions relever ici tous les avantages que présente pour l'industrie la pureté des eaux douces.

Le plus grand inconvénient qui résulte, pour l'industrie, de l'emploi des eaux douces de mauvaise nature réside dans l'entretien des chaudières à vapeur : pendant l'ébullition de l'eau, dans ces appareils, il se précipite un mélange de sulfate et de carbonate de chaux, compacte, très-dense, qui finit par s'attacher aux parois intérieures des chaudières, et les fait éclater en s'opposant à la propagation de la chaleur.

Telle est la théorie la plus simple et la plus répandue sur la cause de la rupture des chaudières à vapeur, mais il en existe d'autres que nous devons signaler : et d'abord, on reconnaît que les explosions coïncident, en général, avec un mauvais système d'alimentation des chaudières, avec l'abaissement du niveau de l'eau dans les mêmes chaudières, et un plus grand échauffement de leurs parois.

On a posé en principe que lorsqu'une chaudière de machine à vapeur était mise en activité, toutes les parties de la tôle n'étaient pas amenées à une température égale : c'est ainsi que la partie la plus rapprochée du foyer peut être au rouge sombre, tandis que l'extrémité de la chaudière n'est pas à une température supérieure à 200 ou 300 degrés ; de là une décomposition inégale des matières contenues dans l'eau, et une production de vapeur également variable. Si le métal est chauffé au rouge, comme il n'offre plus à la pression de la vapeur une résistance suffisante, il se forme des boursouflements. D'autre part, l'eau moins échauffée, venant en contact brusque avec la portion de métal chauffée au rouge, occasionne une quantité de vapeur

considérable, et hors de proportion avec les orifices d'échappement ; d'où une première fissure de la chaudière à laquelle succède aussitôt une rupture complète.

M. Dufour, de Lausanne, a émis une autre hypothèse qui repose sur la manière dont l'eau entre en ébullition : pour ce physicien, l'explosion a pour cause une ébullition tardive, survenant brusquement, lorsque la pression est déjà tombée au-dessous de celle qui correspondrait normalement à l'ébullition de l'eau, à la température que celle-ci possède. C'est ainsi qu'on expliquerait les explosions qui ont lieu parfois après que le feu a cessé.

Or, comme les gaz sont très-propres à provoquer l'ébullition et la vaporisation des liquides avec lesquels ils sont en contact, M. Dufour conseille, pour remédier aux explosions, de produire un dégagemeut continuel de gaz dans la chaudière au moyen de fils de platine que traverserait un faible courant.

Les remarques de M. Dufour ont une importance d'autant plus grande que tous les agents mécaniques signalés pour empêcher la formation des incrustations ont, par le fait, pour résultat, autant de hâter l'ébullition de l'eau, que de faciliter la décomposition des sels calcaires.

Les incrustations formées dans les chaudières portent quelquefois le nom de *calcin*, et elles ont une composition qui varie suivant la nature de l'eau employée, et surtout suivant la température, en voici quelques exemples :

| | |
|---|---|
| Sulfate de chaux | 73,09 |
| Carbonate de chaux | 4,58 |
| — de magnésie | 7,62 |
| Chlorure de sodium | 3,04 |
| Silice, alumine, oxyde de fer | 10,77 |
| (M. Girardin) | 100,00 |

| | |
|---|---|
| Sulfate de chaux | 78,00 |
| — de magnésie | 3,20 |
| — de potasse | 1,60 |
| Silice | 2,20 |
| Substances organiques | 1 » |
| Chlorures | traces. |
| Eau de combinaison | 14 » |
| (M. Edwards) | 100,00 |

On voit par ces analyses que les incrustations des chaudières

à vapeur ont, pour base principale, le sulfate de chaux. M. Belgrand considère que toute eau douce qui renferme 15 cent. de sulfates terreux et 18 à 20 cent. de carbonate neutre de chaux par litre est impropre à l'alimentation des chaudières à vapeur. Le sulfate de chaux, en raison même du milieu où il s'est formé, contient seulement, d'après M. W. Johnson, un seul équivalent d'eau ; aussi a-t-il une pesanteur plus grande que le sulfate de chaux ordinaire qui renferme, comme on sait, 2 équivalents d'eau.

Cependant les incrustations peuvent être constituées en grande partie par du carbonate de chaux, ainsi que M. Cousté l'a montré en recueillant les dépôts de trois bouilleurs chauffés d'une manière inégale : le bouilleur le moins chauffé a donné un dépôt très-peu considérable composé de sulfate et de carbonate de chaux ; le bouilleur du milieu renfermait une incrustation qui était formée de 90 pour cent de carbonate de chaux ; enfin le bouilleur, qui avait reçu l'action la plus forte de la chaleur, a fourni une incrustation de sulfate de chaux presque pur : c'est là l'incrustation la plus dure et la plus à redouter pour les machines à vapeur.

Du reste, les incrustations ne sont pas toujours parfaitement homogènes dans toutes leurs parties ; souvent elles sont sous la forme de couches parallèles superposées, variant de densité, d'épaisseur et de couleur, et M. Kuhlmann attribue cette disposition à ce que la couche ne s'incruste qu'au moment où l'eau cesse de bouillir.

Mais la forme cristalline différente du carbonate de chaux, suivant la température à laquelle il s'est précipité, peut être également la cause de ces variations ; ainsi, G. Rose a montré que dans l'eau bouillante le carbonate de chaux était presque exclusivement composé de petits prismes d'arragonite et d'une faible proportion de spath calcaire rhomboédrique :

Dans l'eau à 90°, les prismes d'arragonite sont un peu plus volumineux et les rhomboèdres de spath encore plus rares ;

Dans l'eau à 70°, il y a plus de rhomboèdres que de prismes ; ils sont déjà mélangés de quelques étoiles avec une petite boule au milieu, ou bien avec des dendrites. Ces dendrites, aussi bien que les étoiles, appartiennent au spath calcaire ;

Dans l'eau à 50°, les rhomboèdres existent encore en plus

grande quantité ; il y a, au contraire, moins de prismes d'arragonite ; ils sont plus épais et souvent courbes. Les dendrites et les étoiles commencent d'ailleurs à devenir fréquentes ;

Dans l'eau à 30°, il ne se forme pas du tout d'arragonite, et les rhomboèdres déposés ont des dimensions plus grandes que dans les expériences précédentes, en outre il y a des disques et des dendrites qui sont fréquemment enroulées.

Quoique les expériences de G. Rose aient été faites en l'absence des autres matières minérales contenues dans les eaux, et que la forme cristalline du carbonate calcaire ait pu se trouver modifiée, par le sulfate de chaux, par exemple, elles ne sont pas moins intéressantes en ce qu'elles corroborent tout ce que nous venons de dire au sujet des propriétés physiques et chimiques des incrustations.

Un grand nombre de procédés tantôt mécaniques, tantôt chimiques, ont été proposés pour rendre les incrustations des chaudières nulles ou moins abondantes : nous allons faire connaître ceux qui sont les plus usités.

L'eau d'Arcueil, tout le monde le sait, est l'une des plus incrustantes : un industriel, M. Dousse, détruit cette propriété en faisant traverser l'eau dans un amas de gravier; par cette division l'acide carbonique du bicarbonate de chaux se volatise et le carbonate neutre de chaux se dépose sur les galets [1].

Nous ne parlerons pas des appareils spéciaux qui ont pour but de séparer les dépôts à mesure qu'ils se forment pendant l'ébullition de l'eau parce que, de l'avis même des ingénieurs, ils sont loin de fournir des résultats satisfaisants. D'autre part, leur description sortirait du cadre que nous nous sommes tracé dans cet ouvrage.

Les principales matières organiques ou minérales insolubles qui ont été recommandées pour empêcher les eaux de fournir des incrustations dans les générateurs de vapeur sont 1° les pommes de terre, dont l'application d'origine anglaise [2] remonte

1. Belgrand. La Seine, études hydrologiques, 1873, p. 149.

2. Voici comment on raconte cette découverte. Un chauffeur anglais, ayant vidé sa chaudière, y avait placé, pendant qu'elle était encore chaude, des pommes de terre afin de les faire cuire; mais il les oublia, et elles restèrent dans le générateu lorsqu'on remit en marche. Quand, après laps de temps d'habitude, il arrêta la chaudière pour enlever le dépôt cal-

à l'année 1820; on a calculé qu'il fallait 1/4 d'hectolitre de ce tubercule, toutes les trois semaines, pour une chaudière de grande dimension; 2° les radicules d'orge provenant de la préparation du malt à la dose de 1 kilog. par force de cheval, et tous les quinze jours; 3° l'argile délayée, suivant le conseil de Pelouze père : M. Chaix et M. Grouvelle ont montré que l'argile récemment délayée donnait des résultats très-satisfaisants, mais à la condition de la renouveler tous les quinze jours; 4° la plombagine mélangée à la graisse, ou le goudron mélangé à 1/5 d'huile, que l'on emploie pour enduire entièrement les parois intérieures des chaudières; 5° le verre pilé; 6° la limaille de fer; 7° les rognures très-minces de tôle, de fer-blanc ou de zinc dont l'effet consiste à récurer sans cesse l'intérieur des chaudières pendant l'ébullition de l'eau; 8° le charbon de bois, le graphite et le suif mélangés en parties égales, suivant le conseil de Sibbald; 9° la résine jaune employée, d'après Rutti, à la dose de 25 grammes par force de cheval; 10° la chicorée indiquée par Heikens; 11° enfin les déchets de peaux des tanneries recommandés par Guillonet.

Parmi les matières organiques solubles, M. Guinon a signalé les avantages de la cassonade et de la mélasse, à la dose de 5 kilogr., tous les deux mois, pour une chaudière qui peut vaporiser 15 à 18 hectolitres d'eau par jour. M. Guimet se sert de sirop de glucose qu'il verse dans une chaudière, à la dose de 3 kilogr., par mois, pour une machine de 8 chevaux marchant 14 heures par jour. Voilà pour les moyens mécaniques dont l'effet consiste, en général, 1° à diviser par leur présence les dépôts calcaires; 2° à faciliter l'ébullition de l'eau de manière à éviter les vaporisations brusques et tumultueuses.

Il suffit de connaître l'action que la chaleur fait éprouver aux eaux douces pour comprendre tout de suite que les réactions chimiques doivent jouer un grand rôle pendant la période de chauffe d'une chaudière à vapeur : là, encore, les procédés signalés pour empêcher la formation des incrustations sont

caire, il le trouva remplacé par un liquide très-épais et boueux; il se rappela alors les pommes de terre laissées dans l'appareil et leur attribua ce résultat si remarquable : l'expérience qu'il répéta plusieurs fois vint confirmer son opinion. (Laboulaye. *Dictionnaire des arts et manufactures*, art. *Incrustations*.)

aussi nombreux que variés et nous allons passer en revue les plus usuels.

Lorsqu'une fabrique ou une usine munie d'un appareil à vapeur ne dispose que des eaux de puits de mauvaise qualité, le moyen le plus simple consisterait à les purifier avant de les introduire dans le générateur : c'est pour cela qu'on a proposé, tour à tour, la chaux délitée, le carbonate de soude et même la soude caustique. Cette opération préalable est encore suivie par quelques industriels, mais comme elle nécessite des réservoirs de grande capacité, et une main-d'œuvre spéciale, on préfère se servir d'agents chimiques que l'on introduit dans les chaudières elles-mêmes.

Les eaux les plus incrustantes, avons-nous dit, sont celles dans lesquelles le sulfate de chaux prédomine, puis viennent celles qui contiennent beaucoup de bicarbonate de chaux ; c'est donc à décomposer ces deux sels que tous les efforts aboutissent.

Le chlorhydrate d'ammoniaque a été signalé par des ingénieurs hollandais comme très-propre à empêcher la production des incrustations calcaires : sous l'influence de ce réactif, il se forme du chlorure de calcium et du sulfate ou du carbonate d'ammoniaque qui sont tous très-solubles. La proportion qu'on a indiquée est celle de 1,250 de sel pour 1 mètre cube d'eau ; mais malgré cette quantité relativement considérable de sel ammoniac, la réaction n'est pas aussi nette que la théorie le fait supposer, car les dépôts qui existent dans le générateur sont abondants et très-riches en sulfate de chaux. L'emploi du chlorhydrate d'ammoniaque ne peut donc être recommandé comme donnant des résultats avantageux.

Le chlorure de baryum a été proposé par M. Kuhlmann père, pour séparer la chaux de leurs combinaisons sulfurique et carbonique ; il se forme bien du carbonate et du sulfate de baryte insolubles, mais ces sels, en poudre excessivement impalpable, ne présentent pas les mêmes inconvénients que le carbonate ou le sulfate de chaux qui affectent toujours dans les incrustations des formes cristallines bien caractérisées.

L'emploi du chlorure de baryum offre des avantages réels pour les eaux très-chargées de sulfate de chaux, telles que celles du bassin de la Seine.

L'alun et le silicate d'alumine hydraté, ou savon minéral, introduits dans les générateurs de vapeur, avec des eaux séléniteuses, ont encore pour effet de décomposer les sels de chaux, et de donner naissance à des précipités qui ne sont pas incrustants, mais ils ont l'inconvénient d'augmenter la quantité des matières insolubles des eaux et de gêner le jeu des robinets et des soupapes.

Le chlorure de zinc a été également signalé comme un moyen efficace de décomposer le sulfate et le carbonate de chaux en produisant du chlorure de calcium et du sulfate et du carbonate de zinc. M. Delandre, qui a recommandé ce sel, l'emploie à la dose de 1 kilogr. pour un volume de 15 à 1,600 litres d'eau. Mais les essais entrepris depuis ont montré que le sulfate de chaux n'était pas décomposé et qu'une partie seulement du chlorure de zinc réagissait sur le carbonate calcique.

On a fait depuis longtemps la remarque que beaucoup de matières organiques contenant du tannin ou des matières colorantes avaient la singulière propriété d'enrayer la formation des concrétions calcaires : l'industrie a mis cette réaction à profit pour précipiter, sous des formes diverses, les sels de chaux dans les eaux qui alimentent les chaudières à vapeur. Ainsi, MM. Néron et Kutz ont indiqué une décoction de bois de campêche ou de tan ayant de 10 à 20 degrés de concentration, que l'on introduit dans un générateur dans la proportion de 1 litre au moins sur 1000 litres d'eau au plus.

M. Mallet, qui a fait connaître avec beaucoup de détails les observations de MM. Néron et Kutz, considère comme trop forte de moitié la dose de campêche. Du reste, cette quantité n'a rien d'absolu, car elle dépend tout à fait de la qualité des eaux dont on dispose (Laboulaye, *Dictionnaire des arts et manufactures*, art. *Incrustation*).

A la décoction de bois de campêche on a substitué, suivant les fabriques, les copeaux et l'extrait résineux de campêche; la poudre de bois d'acajou (M. Roard); la sciure de bois de toute nature (M. Elsner); la poudre de chêne (MM. Hill et Cavé); la décoction de cachou dans une eau chargée de carbonates de potasse et de soude (M. Saillard).

Voici la théorie que MM. Néron et Kutz assignent à la réaction des matières colorantes sur les sels de chaux : « Les par-

celles calcaires, en passant de l'état de dissolution à l'état solide, se trouvent enveloppées de matière colorante, qui a pour elles une certaine affinité. Cette enveloppe les empêche de se joindre et d'adhérer entre elles, ainsi qu'au fer de la chaudière. Cette espèce d'habit de la molécule calcaire est un préservatif de l'affinité d'agrégation. » En un mot, il se produit de véritables laques, et les eaux, ainsi privées de leurs sels incrustants, n'offrent plus de dangers pour les explosions des chaudières.

Le bas prix auquel les fabriques livrent aujourd'hui la soude caustique a fait employer cet alcali pour enrayer la production des incrustations; pour cela on se sert d'une lessive de soude caustique à 25°, que l'on introduit dans la chaudière à la dose de 1 kilogr. par force de cheval et par mois.

La soude ne donne pas toujours de bons résultats parce qu'on a remarqué que si le sulfate de chaux est très-abondant, en fait, ce sel se dépose avant que l'alcali n'ait réagi sur la masse entière du liquide ; l'incrustation qui se produit ne disparaît pas.

De tous les agents chimiques que nous venons de passer en revue, aucun ne produit des résultats aussi satisfaisants, au point de vue de l'économie, de la simplicité et de la réussite, que le carbonate neutre de soude.

M. Kuhlmann père, qui a étudié d'une manière spéciale la réaction qui intervient entre le carbonate de soude et le sulfate et le carbonate de chaux, a observé qu'en introduisant dans la chaudière le sel de soude avec l'eau, la décomposition du sulfate et du bicarbonate de chaux se faisait autrement qu'à l'air libre. L'acide carbonique du bicarbonate de chaux forcément mis en liberté, et soumis à une température élevée, sous une forte pression, permet au carbonate neutre de chaux de se déposer lentement, à l'état de poudre légère et amorphe, tandis que le sulfate de chaux est décomposé dans le même temps en sulfate de soude et en carbonate neutre de chaux.

M. Kuhlmann a trouvé que pour les eaux de puits, très-riches en carbonate de chaux, la quantité de carbonate de soude était de 100 à 150 gr. par force de cheval et par mois de travail.

Nous devons ajouter en terminant que, dans les grandes fabriques du Nord, on se sert de carbonate de soude, et, généralement, on constate que ce procédé est préférable aux bois co-

lorés et à la plupart des ingrédients insolubles qui, par leur nature et leur abondance, s'interposent souvent dans les soupapes et les robinets.

Dans tous les cas, telle matière qui peut empêcher la formation des incrustations avec une eau douce d'une composition donnée, ne fournira au contraire que des résultats désavantageux avec une autre eau de composition différente. Dans cette circonstance comme dans toutes les autres, c'est à l'analyse chimique qu'incombe la mission d'éclairer l'industrie.

## CHAPITRE XXII

### EAUX DOUCES AU POINT DE VUE DE L'AGRICULTURE

Les bienfaits que l'agriculture retire des eaux sont de la plus grande évidence. Par les principes minéraux, organiques et gazeux, l'eau douce se comporte, dans les irrigations, à la manière des engrais. Pendant son transport jusque dans les ramuscules des plantes, elle se dépouille de quelques-uns de ses sels et les fixe sous les formes les plus diverses et en proportion différente, suivant l'espèce du végétal. Le gaz carbonique libre, et celui provenant des bicarbonates, sont décomposés; leur carbone vient concourir, avec l'acide carbonique de l'atmosphère, à la production de la cellulose, et leur oxygène est exhalé. Le gaz azote dissous est absorbé et aide, avec celui des engrais et des nitrates naturels, à former l'albumine végétale. La matière organique soluble ne reste pas non plus inactive : d'après M. Chevandier, la propriété fertilisante des eaux utilisées en irrigation serait due à la proportion d'azote de la matière organique qu'elles charrient toujours.

Suivant M. de Caumont, les eaux d'irrigation produisent des effets d'autant plus fécondants que les terrains d'où elles proviennent, ou qu'elles ont traversés, diffèrent davantage, par leur composition chimique, du sol qu'elles doivent arroser.

D'autre part, les agronomes considèrent que les eaux qui arrosent les prairies, au sortir même des taillis qu'elles ont lessivés, ne produisent pas des résultats très-avantageux, parce

qu'elles contiennent trop de principes tanniques qui n'ont pas eu le temps de se décomposer et de se convertir en humus.

Maintenant toutes les eaux que l'on destine aux irrigations conviennent-elles à tous les climats? tel est le problème que M. H. Mangon [1] a résolu à l'aide d'expériences pratiquées aux deux extrémités de la France et dont voici quelques conclusions :

Dans les arrosages du midi, comme dans ceux du nord, l'azote contenu dans les eaux sous forme d'acide nitrique, d'ammoniaque ou de matières organiques, intervient au profit du sol et se fixe dans les récoltes.

Mais dans les arrosages à petit volume du midi, l'azote fourni par les eaux est tellement inférieur à l'azote représenté par les récoltes que le rôle de ces eaux à titre d'engrais est tout à fait secondaire.

Dans les irrigations à grand volume des pays froids, les eaux employées jouent non-seulement le rôle de véritables engrais, mais d'engrais indispensables ou prépondérants. Elles fournissent non-seulement tout l'azote emporté par la récolte mais aussi celui qui, répondant à l'accroissement de fertilité du sol, se fixe dans celui-ci.

Les eaux d'irrigation, en passant sur les prairies des Vosges, même pendant l'été, ne leur cèdent qu'environ 30 0/0 de l'azote combiné qu'elles renferment.

Les gaz dissous dans les eaux d'irrigation y jouent un rôle sérieux. L'acide carbonique se montre plus abondant à la sortie qu'à l'entrée. Conformément à la théorie de M. Chevreul, l'oxygène offre une proportion inverse. Les eaux d'irrigation déterminent donc dans le sol des phénomènes de combustion lente, semblables à ceux que le drainage produit. D'ailleurs c'est la facilité avec laquelle une eau abandonne les matières fertilisantes qu'elle renferme qui donne la mesure de ses qualités, plutôt que sa composition absolue.

La chaleur ainsi que la lumière exercent une influence considérable sur la fixation des principes fertilisants des eaux d'irrigation. Quand la température ne dépasse pas 7° la fixation de l'azote paraît nulle ou très-faible.

1. Hervé Mangon. *Expériences sur l'emploi des eaux dans les irrigations sous différents climats*, 2e édition. Paris, 1869.

En résumé, ajoute M. H. Mangon, l'eau d'irrigation intervient, au point de vue physique, à titre de régulateur de la température du sol et d'agent essentiel des phénomènes journaliers d'absorption et d'évaporation qui se passent dans les plantes; et, au point de vue chimique, comme un engrais qui, selon la nature des sols et du climat, peut représenter tantôt la totalité, tantôt une faible partie seulement des matières fertilisantes exigées par la culture.

Indépendamment de l'azote et du carbone, les eaux douces facilitent encore, dans le règne végétal, soit l'absorption de l'acide sulfhydrique disséminé dans l'atmosphère, soit la réduction de certains sulfates par l'acte vital lui-même : ainsi s'explique la présence, en proportion relativement considérable, de soufre que l'on rencontre dans quelques végétaux, les crucifères par exemple.

Voilà pour les corps simples que les eaux procurent aux plantes et qui, avec l'hydrogène, l'oxygène, peut-être même le phosphore, constituent la molécule organique ou organisée.

C'est encore par l'intermède des eaux douces que les plantes acquièrent la silice qui se fixe plus particulièrement dans l'épiderme tandis que les sels minéraux, comme les sulfates et les carbonates de chaux et de magnésie, le chlorure de sodium, le phosphate de chaux viennent concourir, dans la proportion que leur assigne la nature, à la formation des organes ou de la charpente de toutes les parties végétales.

Ce n'est donc pas sans raison que l'eau a toujours été considérée comme l'agent intermédiaire et le plus direct de toute la vie organique.

# LIVRE DEUXIÈME

## DES EAUX MINÉRALES EN GÉNÉRAL

### CHAPITRE I

#### DÉFINITION DES EAUX MINÉRALES

Tant que les procédés analytiques n'ont pas permis d'apprécier avec exactitude la somme des principes minéralisateurs des eaux en général, on regardait comme *eaux minérales* toutes celles qui, par le gaz qu'elles émettent, par la nature spéciale de leurs composants, enfin par l'usage qu'on en faisait, s'éloignaient des eaux douces. Plus tard la balance, en indiquant les proportions de ces substances, est venue confirmer cette première manière de voir. Mais la découverte d'eaux considérées et utilisées alors comme minérales, et ne contenant pas une quantité plus forte de matières salines que beaucoup d'eaux douces, n'était pas suffisante pour résoudre la question. Toutes les eaux qui se montrent à la surface du sol, [illegible] tiennent en dissolution des agents minéralisateurs, [illegible] quelle limite doit-on s'arrêter pour [illegible] une eau minérale? Pour résoudre [illegible] proposé d'a[illegible] plus l'expression de la vérité [illegible] qui indiquait tout de suite [illegible] particulière de [illegible] sur quelques auteurs, l'usage a [illegible] douce pour [illegible] l'économie domestique [illegible] pour celles douées de propriétés [illegible]

Nous [illegible] les eaux douces et les eaux [illegible] sur les

propriétés physiques, chimiques et médicales : ainsi, nous appellerons *eaux minérales toutes celles qui, par leur température ou par la quantité et la nature spéciale de leurs principes salins et gazeux, sont ou peuvent être employées comme agents médicamenteux.* Cette nouvelle définition mérite que nous nous y arrêtions un instant, parce qu'elle nous semble la seule qui satisfasse la médecine et la chimie.

Si, comme on le dit souvent, certaines eaux dites minérales ne sont pas plus, et quelquefois même, sont moins minéralisées que beaucoup d'eaux douces, telles que les eaux des puits de Paris, elles possèdent toujours une température supérieure à celle de l'air ambiant. Citons comme exemple l'eau thermale de Néris, en France, qui renferme moitié moins de principes fixes que les eaux douces de Belleville, mais dont la température marque 52°; les eaux de Wildbad-Gastein, en Allemagne, sont aussi peu minéralisées que les eaux douces de meilleure qualité, mais leur température est bien supérieure à celle de l'air ambiant. Sous ce premier rapport, notre définition ne se trouve donc pas en défaut.

Il existe encore quelques eaux minérales, sulfatées calciques, ayant la même température que les eaux douces courantes pendant l'été, et de plus la même quantité de substances salines. Mais celles-ci diffèrent des premières par la nature toute spéciale des principes qui les minéralisent. Or, chimiquement et médicalement parlant, personne ne sera tenté de mettre sur la même ligne les eaux froides de Contrexéville et de Pougues avec les eaux douces de puits ou de rivières.

A côté des eaux minérales ou médicinales proprement dites se placent diverses sources qui sont considérées tout à la fois comme agents médicamenteux et comme boisson d'agrément, suivant leur mode d'emploi. Ces eaux sont alors désignées sous le nom d'*eau minérale de table;* pour réunir cette qualité, elles doivent être très-limpides, froides, et n'avoir aucune odeur ni aucune saveur désagréables : au point de vue chimique, les eaux minérales de table appartiennent à la classe des bicarbonatées sodiques ou mixtes faibles. Telles sont, en France, les eaux si importantes de Saint-Galmier et de Saint-Alban; mais si on réfléchit qu'elles sont très-chargées de gaz carbonique, et qu'elles sont minéralisées d'une manière diffé-

# LIVRE DEUXIÈME

## DES EAUX MINÉRALES EN GÉNÉRAL

---

## CHAPITRE I

### DÉFINITION DES EAUX MINÉRALES

Tant que les procédés analytiques n'ont pas permis d'apprécier avec exactitude la somme des principes minéralisateurs des eaux en général, on regardait comme *eaux minérales* toutes celles qui, par le gaz qu'elles émettent, par la nature spéciale de leurs composants, enfin par l'usage qu'on en faisait, s'éloignaient des eaux douces. Plus tard la balance, en indiquant les proportions de ces substances, est venue confirmer cette première manière de voir. Mais la découverte d'eaux considérées et utilisées alors comme minérales, et ne contenant pas une quantité plus forte de matières salines que beaucoup d'eaux douces, n'était pas faite pour simplifier la question. Toutes les eaux qui se montrent à la surface du sol, a-t-on dit, tiennent en dissolution des agents minéralisateurs ; or, à quelle limite doit-on s'arrêter pour distinguer une eau douce d'une eau minérale? Pour résoudre cet important problème, on a alors proposé d'abandonner le mot de *minérale*, qui n'était plus l'expression de la vérité, et de lui substituer le mot de *médicinale*, qui indiquait tout de suite l'emploi en même temps que la constitution particulière de l'eau. Malgré les efforts tentés par quelques auteurs, l'usage a adopté et le temps a consacré le nom d'eau douce pour représenter les eaux usitées en boisson, dans l'économie domestique, etc., et celui d'eaux minérales, pour celles douées de propriétés médicamenteuses.

Nous croyons que la distinction à établir entre les eaux douces et les eaux minérales peut être basée tout à la fois sur les

propriétés physiques, chimiques et médicales : ainsi, nous appellerons *eaux minérales toutes celles qui, par leur température ou par la quantité et la nature spéciale de leurs principes salins et gazeux, sont ou peuvent être employées comme agents médicamenteux*. Cette nouvelle définition mérite que nous nous y arrêtions un instant, parce qu'elle nous semble la seule qui satisfasse la médecine et la chimie.

Si, comme on le dit souvent, certaines eaux dites minérales ne sont pas plus, et quelquefois même, sont moins minéralisées que beaucoup d'eaux douces, telles que les eaux des puits de Paris, elles possèdent toujours une température supérieure à celle de l'air ambiant. Citons comme exemple l'eau thermale de Néris, en France, qui renferme moitié moins de principes fixes que les eaux douces de Belleville, mais dont la température marque 52°; les eaux de Wildbad-Gastein, en Allemagne, sont aussi peu minéralisées que les eaux douces de meilleure qualité, mais leur température est bien supérieure à celle de l'air ambiant. Sous ce premier rapport, notre définition ne se trouve donc pas en défaut.

Il existe encore quelques eaux minérales, sulfatées calciques, ayant la même température que les eaux douces courantes pendant l'été, et de plus la même quantité de substances salines. Mais celles-ci diffèrent des premières par la nature toute spéciale des principes qui les minéralisent. Or, chimiquement et médicalement parlant, personne ne sera tenté de mettre sur la même ligne les eaux froides de Contrexéville et de Pougues avec les eaux douces de puits ou de rivières.

A côté des eaux minérales ou médicinales proprement dites se placent diverses sources qui sont considérées tout à la fois comme agents médicamenteux et comme boisson d'agrément, suivant leur mode d'emploi. Ces eaux sont alors désignées sous le nom d'*eau minérale de table;* pour réunir cette qualité, elles doivent être très-limpides, froides, et n'avoir aucune odeur ni aucune saveur désagréables : au point de vue chimique, les eaux minérales de table appartiennent à la classe des bicarbonatées sodiques ou mixtes faibles. Telles sont, en France, les eaux si importantes de Saint-Galmier et de Saint-Alban; mais si on réfléchit qu'elles sont très-chargées de gaz carbonique, et qu'elles sont minéralisées d'une manière diffé-

rente que les eaux douces, on voit tout de suite qu'on ne doit pas les séparer des eaux minérales proprement dites ; c'est du reste ainsi que l'expérience et la raison les acceptent.

## CHAPITRE II

### CLASSIFICATION DES EAUX MINÉRALES

L'étude des eaux minérales, tant au point de vue chimique, naturel que médical, serait entourée des plus grandes difficultés, si l'on ne cherchait à en former des classes distinctes.

Ce sujet, l'un des plus difficiles qu'il soit possible d'imaginer, a toujours vivement préoccupé les hommes spéciaux ; et, malgré les nombreux écrits des auteurs anciens et modernes, on n'est pas arrivé à l'éclaircir de manière à ne soulever aucune objection.

Dans l'origine, la première classification adoptée a été basée sur la différence de température des eaux avec celle de l'air ambiant. On en avait formé trois classes distinctes, sous les noms de *froides*, *tièdes* et *thermales*.

Pline en a fait quatre classes se rapportant à leur nature spéciale : 1° *sulfureuses*, 2° *alumineuses*, 3° *salines*, 4° *bitumineuses et acides*. Cette classification a été acceptée par Vitruve, sauf les eaux salines qu'il range parmi les alumineuses.

En 1758 Charles Leroy a divisé les eaux minérales en trois classes : 1° *eaux salines*, 2° *eaux martiales*, 3° *eaux sulfureuses*.

L'ouvrage de cet auteur n'a été traduit en français qu'en 1771, et presque dans le même temps, Monnet a publié son *Traité des eaux minérales* (1768), dans lequel les eaux sont divisées en trois classes : 1° *eaux sulfureuses*, 2° *eaux alcalines*, 3° *eaux ferrugineuses*. Cette dernière classe est encore subdivisée en *vitrioliques* et en *non vitrioliques*.

Dans l'intervalle des publications de Leroy et de Monnet, et même plus tard, plusieurs auteurs ont encore indiqué des classifications particulières. Voici, par exemple, celle de Raulin [1].

1. Raulin. *Traité analytique des eaux minérales en général*, t. I, p. 18. Paris, 1770.

| | | |
|---|---|---|
| Eaux minérales.. | thermales..... | sulfureuses. |
| | froides acidules. | martiales. |
| | | nitreuses. |
| | | salines. |
| | | aigrelettes. |

Nous devons citer encore Bergmann [1], qui en fait quatre classes, sous les noms de :

| | | |
|---|---|---|
| 1° | Eaux minérales | hydrosulfureuses. |
| 2° | — | acidules. |
| 3° | — | ferrugineuses acidules. |
| 4° | — | salines. |

Il nous faut arriver jusqu'à Duchannoy [2] pour trouver enfin une classification en rapport avec les principes minéralisateurs essentiels et les propriétés physiques des eaux. Ce praticien en forme onze classes : 1° *gazeuses*, 2° *alcalines*, 3° *terreuses*, 4° *ferrugineuses*, subdivisées en *vitrioliques*, *non salines*, *gazeuses et non gazeuses*, 5° *thermales simples*, 6° *thermales spiritueuses*, 7° *savonneuses*, 8° *sulfureuses*, 9° *martiales sulfureuses*, 10° *bitumineuses*, 11° *salines*.

Deux ans plus tard, Fourcroy [3] réduisit les classes de Duchannoy à neuf; ce sont : 1° *les eaux acidules froides*, 2° *acidules chaudes*, 3° *sulfuriques salines*, 4° *muriatiques salines*, 5° *sulfureuses simples*, 6° *sulfureuses gazeuses*, 7° *ferrugineuses simples*, 8° *ferrugineuses acidules*, 9° *sulfuriques ferrugineuses*.

Mais, peu à peu, l'analyse chimique devient une science sur l'exactitude de laquelle on peut plus compter : des corps nouveaux apparaissent, et enfin les eaux minérales sont mieux appréciées dans leur constitution. Sur ces entrefaites, Bouillon-Lagrange [4] fait paraître le premier ouvrage qui résume toutes les notions acquises, jusqu'à ce jour, sur les eaux. Ce chimiste adopte complétement la classification de Bergmann, et il pense que toutes les eaux minérales peuvent être considérées comme :

1. Bergmann. *Dissertation sur les eaux minérales froides et artificielles*. Dijon, 1780.

2. Duchannoy. *Essai sur l'art d'imiter les eaux minérales*, ou *De la connaissance des eaux minérales et de la manière de se les procurer*, etc., p. 376, in-12. Paris, 1780.

3. Fourcroy. *Leçons élémentaires d'histoire naturelle et de chimie*, leç. XLIII. Paris, 1782.

4. Bouillon-Lagrange. *Essai sur les eaux minérales naturelles et artificielles*, p. 33, in-8°. Paris, 1810.

1° Gazeuses ou acidules.
2° Salines.
3° Sulfureuses.
4° Ferrugineuses.

La découverte de l'iode fait supposer à Alibert qu'il convient de faire une classe distincte sous le nom d'eaux iodurées.

Osann [1] en établit sept classes, divisées en vingt-sept genres, que nous allons indiquer, parce qu'elles résument en peu de mots la composition de toutes les eaux minérales, ensuite parce que cette classification a joui jadis d'un certain crédit en Allemagne.

| | |
|---|---|
| 1° Eaux ferrugineuses. | Ferrugineuses salines ; — ferrugineuses alcalino-salines ; — ferrugineuses alcalino-terreuses. — Eaux vitrioliques ; — ferrugineuses terreuses ; — Eaux alumineuses. |
| 2° Eaux sulfureuses... | Sulfureuses alcalino-muriatiques ; — sulfureuses alcalino-salines ; — sulfureuses salino-terreuses ; — sulfureuses salino-ferrugineuses. |
| 3° Eaux alcalines..... | Alcalino-terreuses ; — alcalino-salines ; — alcalino-muriatiques. |
| 4° Eaux amères..... | . . . . . |
| 5° Eaux magnésiennes. | Alcalino-magnésiennes ; magnésiennes terreuses. |
| 6° Eaux salines..... | Eaux de sel marin ; — eaux salines ; — salino-ferrugineuses ; — salino-alcalines. |
| 7° Eaux acidules..... | Alcalino-muriatiqnes ; terreuses muriatiques ; — alcalino-salines ; — acidulo-terreuses ; — alcalino-terreuses ; — acidulo-ferrugineuses. |

M. Chenu [2] a fait connaître à son tour un classement qui comprend sept classes et quatorze genres, avec l'indication des principales substances minéralisantes.

Jusque-là, on le voit, aucun point de départ bien précis n'a servi de guide pour classer les eaux minérales : tantôt les auteurs prennent pour base les acides, tantôt les oxydes prédominants. Les rédacteurs de l'*Annuaire des eaux de la France* ont pensé qu'il était plus logique d'établir des classes par les acides et des genres par les bases : en voici le tableau tel qu'il a été imprimé dans cet ouvrage.

1. Osann. *Physikal. méd. Darstellung der bekannten Heilquellen der vorzüglicher Lander Europas.* Berlin, 1829.
2. Chenu. *Essai pratique sur l'action thérapeutique des eaux minérales*, p. 24. Paris, 1840.

**Classification des eaux minérales d'après l'élément chimique prédominant[1].**

| | | | | | RÉGIONS DE LA FRANCE OU SE TROUVE LEUR GISEMENT PRINCIPAL. | EXEMPLES. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| EAUX. | carbonatées. | à base de soude ..... | | thermales. | Massif central..... | Vichy, Saint-Alban, Châteauneuf. |
| | | | | froides.... | Massif central..... | Vals, Pontgibaud, Sultzbach. |
| | | à base terreuse | non ferrugineuses. | toutes froides. .. | Toutes les régions et principalement les plaines du nord et du midi et les massifs du N. E. et du N. O. | Chateldon, Foncaude, Saint-Pardoux, Orezza (Corse). |
| | | | ferrugineuses. | toutes froides.. . | | |
| | sulfurées et sulfatées. | à base de soude | sulfurées ou sulfureuses proprement dites. | toutes thermales. | Pyrénées, Alpes et Corse. | Barèges, Cauterets. |
| | | | Sulfatées (sulfureuses dégénérées), Anglada. | thermales. | Pyrénées, Alpes et Corse. | Saint-Gervais en Savoie. |
| | | | | froides.... | Pyrénées, Alpes, plaines du midi. | Miers, Préchac. |
| | | à base de chaux | sulfatées simples. | thermales. | Pyrénées, Alpes, plaines du midi. | Bagnères-de-Bigorre, Sainte-Marie. |
| | | | | froides.... | Les deux régions de plaines princip. celle du midi. | Propiac, Bio (Lot). |
| | | | sulfatées et sulfurées. | thermales. | Pyrénées, plaines du midi. | Cambo, Castéra-Verduzan. |
| | | | | froides.... | Plaines du nord. | Enghien. |
| | | à base de magnésie. | sulfatées.. | thermales. | Rares en France. | Saint-Amand, Louesch (Suisse). |
| | | | | froides.... | Rares en France. | Sedlitz, Pullna (Bohême). |
| | | à base de fer. | sulfatées. | toutes froides.... | Rares en France.... | Cransac, Passy. |
| | chlorurées. | toutes à base de soude | simples... | thermales. froides.... | Vosges, Jura et Haute-Saône, Alpes, Pyrénées. | Forbach, Soultz-les-Bains, Balaruc, Availles, Jouhe, Tercis, Eau-de-Mer. |
| | | | iodo-bromurées.. | thermales. froides.... | | |

Nous citerons seulement en passant la classification de Herpin (de Metz) [2], à laquelle il donne le nom de *médico-chimique*, et celle de Patissier, basée sur les propriétés thérapeutiques et physiologiques des eaux.

M. Durand-Fardel pense que l'on doit rayer du langage hydrologique certains termes obscurs qui ne sont plus en harmonie avec les définitions usitées de nos jours dans la science, tels sont ceux de *salines*, *acidules* et *acidules alcalines*.

1. *Annuaire des eaux de la France* pour 1851-1854, p. 327.
2. Herpin. *Études médicales, scientifiques et statistiques sur les eaux minerales de France, d'Angleterre et d'Allemagne*, p. 17, in-12. Paris, 1855.

Le mot de salines entraîne avec lui ou bien l'existence du chlorure de sodium ou sel marin, ou bien d'un sel proprement dit; mais beaucoup d'eaux bicarbonatées contiennent autant de chlorure de sodium que de bicarbonates de soude, de chaux et de magnésie. D'une autre part, toutes les eaux douces et les eaux minérales sont chargées de sels. A ce compte, dit M. Durand-Fardel, eau saline ne signifierait en réalité autre chose que eau minérale. Le mot de saline a encore contre lui de ne laisser dans l'esprit du praticien aucune idée, même approximative, de la composition de l'eau à laquelle il se rapporte. Les eaux salines sulfatées, par exemple, ne diffèrent pas seulement des eaux salines chlorurées par leur acide, mais encore par leur base. Dans les premières, c'est la soude qui sature l'acide sulfurique, et dans les secondes, c'est la chaux unie à l'acide chlorhydrique, et ainsi de plusieurs autres.

L'usage a consacré depuis longtemps le mot d'acidule pour représenter les eaux chargées seulement de gaz carbonique libre, mais on l'applique aussi à celles qui contiennent des bicarbonates de soude et de chaux; voilà donc un seul terme pour désigner deux eaux bien différentes.

Mais les eaux acidules simples et acidules à base de bicarbonates alcalins et terreux ne sont pas les seules qui dégagent du gaz carbonique. Quelques-unes prises dans les autres sections, telles que certaines eaux chlorurées et même sulfurées, sont dans le même cas; or, celles-ci pourraient tout aussi bien être classées parmi les acidules que les premières, et cependant les auteurs ne l'admettent pas.

Le nom d'acidule alcaline inscrit dans quelques classifications pour les eaux sursaturées de gaz carbonique et minéralisées par des bicarbonates de soude, de chaux et de magnésie, est-il plus significatif? pas le moins du monde. Et d'abord, alcali et acide sont deux mots qui s'excluent l'un l'autre dans une même combinaison. On ne peut dire sans faire un contresens chimique, qu'une eau est à la fois acide et alcaline, puisque ces corps sont combinés et se sont convertis en sel; ensuite le mot alcali s'applique de préférence à la soude, à la potasse, à la lithine et à l'ammoniaque, mais toutes les eaux de cette classe renferment également de la chaux et de la magnésie ou oxydes terreux, combinés de la même manière que les alcalis.

S'il est une catégorie d'eaux minérales qui devraient porter le nom d'alcalines, ce sont à coup sûr certaines eaux sulfurées, dont l'alcalinité est rendue évidente par le papier rouge de tournesol, à ce point que Longchamp a pu soutenir que la soude y était à l'état caustique. Le nom d'acidule alcaline n'a donc pas même le mérite d'indiquer d'une manière approximative la composition de l'eau à laquelle on l'applique, et c'est avec raison que M. Durand-Fardel propose de le supprimer.

Toutes ces considérations nous conduisent à adopter, dans le cours de cet ouvrage, la classification de cet auteur, parce qu'elle est, à notre avis, celle qui répond le mieux aux exigences de la chimie analytique. Que l'on examine, en effet, la composition élémentaire ou hypothétique des eaux minérales, on verra que celles-ci peuvent être toutes rangées dans l'une des classes ou dans l'une des divisions indiquées dans le tableau donné par M. Durand-Fardel.

**Classification de M. Durand-Fardel.**

FAMILLE DES SULFURÉES.

1re classe. Sulfurées.
Divisions : Sulfurées sodiques..... Ex. Barèges.
— Sulfurées calciques..... Ex. Enghien.

FAMILLE DES CHLORURÉES.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2e classe. | Chlorurées sodiques..... | Ex. | Kreusnach. |
| | | | Salins. |
| 3e classe. | — sulfurées.... | Ex. | Uriage. |
| | | | Gréoulx. |
| | | | Aix-la-Chapelle, etc. |
| 4e classe. | — bicarbonatées | Ex. | La Bourboule. |
| | | | Saint-Nectaire. |
| | | | Bourbon l'Archambault. |
| | | | Ischia Gurgitello. |
| 5e classe. | — sulfatées.... | Ex. | Lamotte. |
| | | | Saint-Gervais. |
| | | | Baden. (Suisse.) |
| | | | Cheltenham. |

FAMILLE DES BICARBONATÉES.

6e classe. Bicarbonatées.
Divisions : Bicarbonatées sodiques. Ex. Vichy.
— Vals.
— — calciques.. Ex. Pougues.
— — mixtes.... Ex. Saint-Alban.
Saint-Myon.
Chateauneuf.

7e classe. Bicarbonatées chlorurées..... Ex. Vic-le-Comte.
Vic-sur-Cère.
Royat.
Ems.

8e classe.. — sulfatées..... Ex. Contrexéville.
Sermaize.

9e classe.. — sulfatées, chlorur.. Ex. Chatelguyon.
Carlsbad.
Marienbad.
Saxon.

FAMILLES DES SULFATÉES.

10e classe. Sulfatées.
Divisions : Sulfatées sodiques.... Ex. Miers.
— calciques.... Ex. Bagnères de Bigorre.
Saint-Amand.
Loesche.
— mixtes..... Ex. Vittel.
Lavey.
Bath.
— magnésiques. Ex. Montmirail.
Pulna.
Sedlitz.

FAMILLES DES INDÉTERMINÉES.

11e classe. Eaux thermales simples..... Ex. Plombières.
Luxeuil.
Ussat.

EAUX FAIBLEMENT MINÉRALISÉES.

12e classe. ..... Ex. Mont-Dore.
Evaux.
Evian.
Saint-Christau.

EAUX FERRUGINEUSES.

13e classe. ..... Ex. Spa.
Bussang.

# CHAPITRE III

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES EAUX MINÉRALES EN GÉNÉRAL

### § Ier. — Propriétés organoleptiques.

*Couleur.* Les eaux minérales, examinées à leur point d'émergence, et sous un petit volume, sont généralement incolores.

Étant réunies en grande masse, elles apparaissent, comme les eaux douces, avec une légère teinte bleu-verdâtre.

Une coloration quelconque dans une eau minérale froide ou chaude est toujours, sauf celle que nous venons de signaler, le résultat de la décomposition partielle de quelques-uns des principes qui les minéralisent; telles sont certaines eaux sulfurées.

Dans de très-rares circonstances, les eaux minérales sulfurées ont une teinte bleue que l'on n'est pas encore parvenu à expliquer d'une manière satisfaisante : nous citerons, par exemple, l'une des sources sulfurées d'Ax (Ariége), qui présente un louchissement pareil au bleuté léger d'une dissolution acide de sulfate de quinine. Cette coloration a été tour à tour attribuée à une illusion d'optique (Dispan); à de l'ardoise à l'état de division extrême (Magnes-Lahens); et enfin à la précipitation d'une partie du soufre contenu dans l'eau (Fontan) [1].

*Limpidité.* Il n'y a qu'un très-petit nombre de cas dans lesquels les eaux minérales arrivent louches à la surface du sol, c'est, par exemple, lorsqu'elles jaillissent de terrains sédimentaires ou qu'elles traversent des terrains modernes. Parmi les eaux des terrains primitifs, on peut citer l'eau minérale et thermale de Neyrac (Ardèche), qui, au sortir du granit, lave plusieurs couches de sable fin, d'humus, et s'épanche sur le sol tout à fait trouble.

*Odeur.* Il est assez commun de rencontrer des eaux minérales qui possèdent une odeur prononcée : celle-ci provient le plus souvent de la présence de l'hydrogène sulfuré qui fait partie constituante de l'eau elle-même, comme dans toutes les eaux dites sulfurées, ou bien qui s'y trouve accidentellement et en minime proportion. Dans ce dernier cas, l'acide sulfhydrique est le résultat de la décomposition des sulfates dissous dans le liquide, par les matières organiques qu'il tient en solution; mais alors l'odeur qu'elles répandent est souvent très-éphémère et se dissipe dès que l'oxygène de l'air intervient. Beaucoup d'eaux minérales bicarbonatées, sulfatées et chlorurées,

1. J. P. A. Fontan. *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées, de l'Allemagne, de la Belgique, de la Suisse et de la Savoie.* Paris, 1853.

jouissent de cette propriété, et l'odeur d'acide sulfhydrique est d'autant plus appréciable qu'elles ont un plus faible débit, ensuite qu'elles ont davantage le contact des substances organiques enfouies à des profondeurs variables.

Nous dirons peu de chose de l'odeur désagréable propre aux eaux minérales sulfurées proprement dites : tout le monde sait que la présence de l'acide sulfhydrique s'annonce quelquefois à une distance assez éloignée des sources. Mais, plusieurs d'entre elles, examinées à leur point d'émergence, ne répandent pas d'odeur, telles sont celles dans lesquelles le principe sulfuré (sulfure de sodium), existe dans un parfait état de conservation. Si, au contraire, on les essaye alors qu'elles ont été abandonnées pendant quelques instants à l'air, elles laissent dégager l'odeur propre aux eaux sulfurées et chargées d'acide sulfhydrique. C'est là le caractère dominant des eaux dégénérées et aussi des eaux à base de sulfure de calcium. L'odorat perçoit en outre, dans les dernières, une odeur marécageuse qui explique déjà en partie leur origine.

Il existe beaucoup d'eaux minérales dans lesquelles les réactifs ordinaires (acétate de plomb, nitrate d'argent), ne permettent pas de découvrir la plus légère trace d'acide sulfhydrique, et qui cependant, lorsqu'on les examine au point de leur émergence, possèdent une odeur particulière, comme bitumineuse. Cette odeur se fait principalement remarquer dans les eaux très-chargées d'acide carbonique, et se dissipe lorsqu'elles ont été conservées pendant quelque temps en bouteilles.

Nous parlerons seulement pour mémoire de l'odeur que répandent beaucoup d'eaux minérales conservées en bouteilles. Plus les eaux sont chargées de matières organiques en suspension et en dissolution, plus elles donnent naissance à de l'hydrogène sulfuré et à des principes ammoniacaux peu connus jusqu'à ce jour. Il suffit souvent d'un fétu de paille pour détériorer la meilleure eau minérale, et on sait encore que la présence de la matière organique est la cause que certaines eaux minérales ne peuvent être exportées.

*Saveur*. La saveur est, on peut le dire, aussi variable que les eaux minérales elles-mêmes. En effet, si le goût permet de distinguer tout de suite une eau bicarbonatée d'une eau sulfurée, il

fournit quelquefois des renseignements très-incertains lorsqu'il s'agit de caractériser les eaux d'un même groupe. C'est que la saveur particulière et dominante de quelques-uns des sels pris isolément se trouve masquée plus ou moins par celle d'autres principes minéralisateurs. Prenons comme exemple la classe si nombreuse et si intéressante des eaux bicarbonatées. Dans celles-ci, l'acide carbonique libre et même les bicarbonates font disparaître en partie la saveur des chlorures alcalins qui s'y trouvent parfois en très-notable proportion. Le goût est encore insuffisant pour distinguer si les bicarbonates sont à base alcaline ou terreuse, tels qu'on les formule assez généralement ensemble.

D'après Babinet il existe dans le bassin d'Arcachon, près de la Teste, des eaux minérales qui sont devenues légèrement sapides en traversant des couches de sapin fossiles [1].

Quelques sels possèdent une saveur tellement prononcée, qu'à dose même très-minime, on les reconnaît facilement dans les eaux minérales. Dans ce cas sont les sels de fer ; aussi, un palais un peu exercé à ce genre d'analyse distingue-t-il parfaitement une eau ferrugineuse sulfatée d'une autre eau minérale non ferrugineuse.

Quelques auteurs, se basant sur la stypticité des préparations ferrugineuses et solubles, ont pensé qu'ils pouvaient connaître instantanément, par le goût, la quantité de fer contenue dans une eau minérale, comparée à une autre. Ce réactif, s'il nous était permis de l'appeler ainsi, nous semble être en défaut dans plusieurs circonstances. Beaucoup d'eaux minérales gazeuses renfermant du bicarbonate de protoxyde de fer, en quantité pondérable, sont aussi agréables que les eaux chargées artificiellement de gaz carbonique, et la saveur n'y décèle pas, ou peu, l'existence d'un sel de fer : évidemment ce dernier se trouve masqué par le grand excès de gaz carbonique.

Envisagée d'une manière générale, la saveur des eaux bicarbonatées est d'autant plus piquante, aigrelette, qu'elles sont plus sursaturées de gaz carbonique. A cette saveur en succède une autre, dite saline, si la base dominante est la soude, et terreuse si c'est la chaux et la magnésie qui les minéralisent en plus grande partie.

1. Babinet, *Études et lectures sur les sciences d'observation.*

Avec les eaux sulfurées, le goût perçoit tout de suite le principe qui les caractérise à un si haut degré, c'est-à-dire une saveur plus ou moins franche d'acide sulfhydrique, comparable à celle des œufs couvis. Elles laissent ensuite au palais un arrière-goût salin, douceâtre ou fade et quelquefois sensiblement amer.

Les eaux chlorurées, pourvu qu'elles ne contiennent pas trop d'acide carbonique, ou des bicarbonates, laissent au palais une saveur d'abord alcalescente, puis saumâtre.

La saveur des eaux sulfatées se rapproche sensiblement de celle des eaux chlorurées, mais comme le fer y joue un rôle assez important, on remarque qu'elles sont styptiques et atramentaires.

*Onctuosité.* Beaucoup d'eaux minérales jouissent de la propriété d'être onctueuses au toucher.

Pour quelques auteurs, l'onctuosité proviendrait de certains sels à réaction alcaline (silicates alcalins, monosulfure de sodium); pour d'autres, elle serait due à la matière organique tenue en dissolution [1] ; et enfin tout à la fois aux silicates, au sulfure alcalin, et à la matière organique. On observe que ce sont les eaux sulfurées de la chaîne des Pyrénées qui présentent ce caractère au plus haut degré; or l'analyse constate précisément des quantités notables de substances que nous venons de nommer.

Mais l'onctuosité se fait également remarquer dans quelques eaux minérales thermales, nullement sulfurées, et ne contenant pas des quantités extraordinaires de silicates alcalins et de matière organique; telle est la source savonneuse de Luxeuil.

Il reste à démontrer si, par son calorique seul, une eau minérale thermale ne serait pas capable de produire l'effet en question. On a cru observer que les eaux tempérées rendaient la peau plus onctueuse que les eaux thermales. D'après M. Filhol, les eaux très-chaudes ne seraient généralement pas onctueuses.

1. La sulfurose de M. Lambron, ou sulfurhydrine de M. Cazin, est, au dire de ces auteurs, la substance qui communique, pour une grande partie, aux eaux de Bagnères de Luchon l'onctuosité qu'on leur connaît.

### § II. — Densité des eaux minérales

Les eaux minérales chargées d'acide carbonique libre et de principes fixes, quelle que soit leur nature, ont une pesanteur spécifique plus variable et généralement plus forte que celle des eaux douces, et enfin toujours en rapport avec la somme des matières salines. Une eau contenant trois à quatre grammes de matières salines par litre ne diffère pas de l'eau distillée de plus de deux à trois milligrammes quant à la densité.

### § III. — Action de l'électricité sur les eaux minérales.

Dans les premières années de ce siècle, Michel Bertrand, inspecteur des eaux du Mont Dore, ayant porté son attention sur l'état de malaise que les malades éprouvaient lorsqu'ils étaient plongés dans les bains à l'approche des orages, pensa que le fluide électrique pourrait bien être la cause de ce phénomène. Il fit alors l'expérience suivante :

« En 1819, dit-il [1], je fis transporter au Mont Dore une forte machine électrique; placée convenablement à la porte des bains, et par un temps propre à l'accumulation du fluide électrique, je mis, au moyen d'une chaîne métallique, son conducteur en communication avec l'une des cuves. Un vase conique était disposé au-dessus de cette cuve et auprès du vase un électro-moteur reposant sur un guéridon ; l'électrisation fut continuée longtemps à diverses reprises, et toujours sans le plus léger indice de la présence du fluide électrique, quoiqu'il arrivât au bain, ce dont je m'assurai en soulevant à l'aide d'un cordon de soie l'extrémité de la chaîne d'où je soutirais alors les étincelles. Je repris la même expérience le lendemain matin, et j'observai l'état d'un homme placé dans le bain pendant l'électrisation : cet homme ne me parut rien éprouver qui s'éloignât de l'effet ordinaire des bains. Ces deux expériences semblent complétement ruiner l'opinion de l'intervention accidentelle du fluide électrique dans les bains. »

1. Michel Bertrand. *Recherches sur les eaux du Mont-Dore*, p. 118. Clermont-Ferrand.

Ces conclusions étaient en quelque sorte tombées dans l'oubli, lorsqu'en 1863, M. Scoutetten entreprit de prouver que le principe actif des eaux minérales résidait dans leur état électrique[1], et c'est alors qu'il proposa de définir les eaux minérales comme des liquides à température variable et de composition diverse, ayant subi, dans leur parcours souterrain, une modification allotropique due à des actions électriques. Ce qui reviendrait à dire que les eaux douces courantes et les eaux minérales artificielles ne sauraient produire des effets comparables à ceux des eaux minérales, parce que celles-ci sont à l'état *dynamique*, tandis que les eaux douces et les eaux minérales artificielles sont à l'état *statique*.

Une semblable théorie était bien faite pour attirer l'attention des hydrologues, et, presque aussitôt, on entreprit des expériences qui montrèrent, tout de suite, que l'intensité de l'action électrique observée par M. Scoutetten n'était pas toujours en rapport avec l'action physiologique des eaux.

M. Scoutetten a choisi pour ses expériences les eaux du Mont Dore qui sont, comme on sait, très-peu minéralisées, et qui cependant possèdent des propriétés bien caractérisées. Un programme a été d'abord discuté et rédigé dans un but essentiellement pratique, puis les expériences ont été exécutées pendant trois jours à l'aide de l'appareil galvanométrique de Nobili; voici les résultats de ces recherches.

Les électrodes en platine, mis dans l'eau commune contenue dans un vase en verre ou en porcelaine, ne recueillaient aucune trace d'électricité dynamique, et l'aiguille du galvanomètre restait immobile.

La même expérience, répétée avec de l'eau minérale, déterminait à l'instant une déviation considérable de l'aiguille. Une expérience a constaté que l'immersion d'une partie du corps seulement, suffit pour déterminer instantanément des phénomènes électriques rendus manifestes par la déviation de l'aiguille.

On a aussi constaté que l'élévation de température des eaux minérales augmentait sensiblement les manifestations électriques.

1. Scoutetten. *De l'électricité considérée comme cause principale de l'action des eaux minérales sur l'organisme.* Paris, 1864.

En 1864, M. Lambron a vérifié les expériences de M. Scoutetten à l'aide d'un appareil électro-chimique très-complet, et il a observé avec les eaux sulfureuses de Bagnères de Luchon les faits qui suivent [1] :

L'eau sulfureuse, reçue dans un vase et dans une baignoire, présente un excès d'électricité *positive* dans ses couches superficielles exposées, sous l'influence de l'air, à des transformations chimiques incessantes; et ses couches profondes, moins altérées, un excès d'électricité *négative*. La déviation de l'aiguille galvanométrique indique qu'un courant électrique circule dans la partie extérieure des couches superficielles aux couches profondes, et par conséquent dans l'intérieur de l'eau des couches profondes vers les couches superficielles.

La *durée* du courant semble éphémère, parce que les lames se polarisent assez vite; mais on constate sa persistance, même pendant plusieurs jours, tant que les eaux n'ont pas perdu entièrement leurs principes sulfureux, si l'on a soin de dépolariser les lames ou d'en prendre de nouvelles à chaque essai expérimental.

L'*intensité* du courant donnée par le degré de la déviation de l'aiguille du galvanomètre n'est pas en corrélation rigoureuse avec le degré de température des différentes eaux de Luchon, mais il est en rapport direct avec leur richesse sulfureuse.

La *décroissance* de l'intensité du courant ne présente pas une marche semblable dans toutes les eaux de Luchon; elle n'est proportionnelle, ni à leur richesse sulfureuse, ni au temps écoulé; mais elle est en rapport avec le plus ou moins de rapidité suivant laquelle les eaux s'altèrent sous l'influence de l'air.

Lorsqu'une personne est dans un bain, les parties plongées dans les couches profondes se chargent d'un excès d'électricité *négative*, et les parties baignées par les couches superficielles, ainsi que les parties complétement émergées, d'un excès d'électricité *positive*. Les eaux sulfureuses forment donc ainsi, à elles seules, un véritable couple simple par suite de la superposition

1. *Annales de la société d'hydrologie médicale de Paris*, t. XI, 1864-1865, p. 185.

de couches liquides qui s'altèrent inégalement et acquièrent une composition différente. On a donc ainsi un véritable appareil électro-chimique.

Lorsqu'on applique les eaux sulfureuses en douches, la partie du corps frappée est *négative* et les autres parties *positives*. Si l'on donne à la fois deux douches de température différente, la partie qui reçoit la plus chaude est *négative* et l'autre est *positive*. Lorsque le corps est dans un bain et que l'on applique la douche sur les parties émergées, l'état électrique du corps est renversé, ces dernières deviennent *négatives* et les parties immergées *positives*.

Des eaux sulfureuses transportées donnent des résultats semblables, mais leurs effets électriques présentent moins d'intensité; néanmoins, ils offrent une assez longue durée, en rapport, du reste, avec le temps nécessaire à la complète désulfuration. Ces eaux présentent en outre cette particularité, à savoir, que la plus grande intensité du courant ne se montre pas aussitôt qu'elles sont versées dans un vase et exposées à l'air; mais quelques instants après, lorsque les décompositions et recompositions chimiques sont en pleine activité. Avec les mêmes eaux observées à leurs sources, au contraire, la plus grande intensité du courant a lieu dès leur arrivée à l'air, comme si, à cet état naissant, leurs éléments minéraux étaient plus aptes à éprouver des transformations chimiques. Peut-être aussi doit-on en inférer que les principes minéraux des eaux sulfureuses transportées ne sont plus dans leur état primordial et que déjà elles ont éprouvé des modifications intestines; ce qui expliquerait la différence d'action de ces eaux prises loin de ces sources.

M. Lambron conclut de ses importantes expériences que l'*origine* de l'électricité développée dans les eaux sulfureuses est spécialement due à des transformations chimiques.

Peu de temps après, M. Schnepp opérant avec les eaux minérales de Bonnes et les Eaux Chaudes est arrivé, à son tour, à des résultats non moins concluants [1].

1° Les eaux sulfureuses de Bonnes et les Eaux Chaudes, dit

1. Schnepp. *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*. Séance du 29 mai 1865.

M. Schnepp, ne renferment pas d'électricité libre; toutefois, sous l'influence de réactions chimiques intimes, des courants électriques se manifestent, quand on met ces eaux en rapport avec les gaz qui s'en échappent ou avec le sol voisin;

2° L'action de ces eaux minérales, sur l'économie, donne lieu à des courants qui indiquent que l'eau minérale a pris une électricité négative; mais, après avoir été modifiée, par son contact avec l'air, elle prend dans les mêmes circonstances, l'électricité positive;

3° Les eaux de rivières, de sources non minérales, les eaux salées et les eaux de pluie produisant sur l'économie vivante des phénomènes électriques, comme les eaux minérales sulfureuses agissant à l'extérieur ou à l'intérieur, on ne saurait conclure à une action électrique spéciale des eaux minérales, ni attribuer l'effet thérapeutique de ces eaux à la seule puissance électro-motrice;

4° Les eaux minérales de Bonnes, transportées et conservées en bouteille, produisant par leur action sur la peau et les humeurs de l'économie vivante les mêmes phénomènes électriques que les eaux prises à la source, et celles-ci, ne renfermant pas d'électricité libre, il n'y a pas lieu de songer à une réélectrisation artificielle des eaux transportées;

5° La réaction des eaux minérales de Bonnes et des Eaux Chaudes sur les gaz qui s'échappent donnant lieu à des courants électriques, il importe dorénavant de ne pas perdre ces gaz, soit dans les réservoirs mal fermés, soit dans l'opération de l'embouteillage.

Nous avons tenu à faire connaître textuellement les conclusions formulées par MM. Scoutetten, Lambron et Schnepp, parce que, de leur ensemble même, il découle ce fait que, contrairement à l'opinion du premier de ces auteurs, les eaux minérales ne sont pas chargées *naturellement* d'électricité *dynamique* : d'autre part, ces expériences ont le mérite de démontrer qu'il se produit de l'électricité dans le sein même des eaux minérales par le fait seul des réactions multiples qui interviennent entre les principes constituants; or, tout porte à croire, que ces phénomènes électriques, si faibles qu'ils soient, et désignés déjà sous le nom de *vie* des eaux, possèdent une certaine action sur l'économie humaine.

Une autre opinion avait fait admettre pendant un certain

nombre d'années que les eaux minérales, même les moins minéralisées, se décomposaient par la pile d'une manière différente des eaux douces. Ainsi, en 1828, Baumgartner et Marian Roller soumirent à l'action de la pile l'eau minérale de Gastein et ils crurent reconnaître que cette eau se décomposait en trois volumes d'hydrogène et en un volume d'oxygène.

M. Leconte, en 1853, a également exposé les eaux d'Enghien à un courant électrique produit par une pile à auge de trente éléments [1]. Il vit alors se rendre au pôle négatif des bulles nombreuses qui s'élevaient au sommet du tube sans changer de volume ; au pôle positif les bulles étaient moins nombreuses, et de plus elles diminuaient de volume pendant leur trajet du tube au sommet du tube. Mais l'eau, après dix minutes seulement d'action de la pile, avait perdu la plus grande partie de son principe sulfureux et était devenue légèrement verdâtre. Après trois heures, le tube du pôle positif contenait 2cc,3 d'oxygène, et celle du pôle négatif 15cc,6 d'hydrogène.

M. Leconte dit que *l'eau seule* semble décomposée ; cependant les principes constituants sont certainement modifiés, car il se dépose du carbonate de chaux sur les parois du tube du pôle négatif. Ce chimiste n'est pas éloigné de croire que, « sous l'influence de l'électricité, il se forme du monosulfure de calcium par la réaction de l'hydrogène sulfuré sur le bicarbonate de chaux, ce que semble indiquer la modification profonde de l'odeur de l'eau minérale. Une portion de ce monosulfure se rendrait avec l'hydrogène au pôle négatif, dont l'eau acquiert alors la propriété de conserver son odeur au moins quinze jours. La partie de monosulfure de calcium contenue dans le tube du pôle positif passerait peu à peu à l'état d'hyposulfite, sous l'influence de l'oxygène à l'état naissant; de là, disparition de l'odeur de l'eau de ce tube et conservation de sa limpidité. »

Les expériences de M. Leconte sont intéressantes à plus d'un titre, en ce qu'elles peuvent servir à faire reconnaître la nature véritable des sels qui minéralisent les eaux, et déjà ce chimiste a pu s'en aider pour démontrer que les eaux sulfurées d'Enghien contiennent de l'acide sulfhydrique et non du monosulfure de calcium ou du sulfhydrate de monosulfure de cette base.

1. Leconte et de Puisaye. *Des eaux minérales d'Enghien au point de vue chimique et médical.* Paris, 1853, p. 22.

A l'occasion de l'analyse des eaux minérales de Plombières[1] nous avons soumis, à l'action d'un courant électrique, formé par 4 éléments de Bunsen, les eaux de plusieurs sources thermales et constamment nous avons observé que le volume de l'hydrogène l'emportait sur le volume de l'oxygène, c'est-à-dire que le rapport du premier au second de ces gaz n'était pas exactement de 1 à 2.

Mais si l'on réfléchit, avons-nous dit, que les eaux minérales, comme celles de Plombières, ne sont jamais exactement saturées d'air, que l'intensité du courant électrique n'est pas assez grande pour réduire les oxydes et les acides minéraux, et que l'hydrogène et que l'oxygène, doués d'une solubilité très-différente dans l'eau, se dégagent des conducteurs de platine à l'état de bulles très ténues et présentant par cela même une plus grande surface à l'action dissolvante de l'eau, on est amené à conclure que, dans l'origine, l'oxygène et l'hydrogène sont dans le rapport de 1 à 2, mais qu'une petite proportion du premier reste en dissolution dans l'eau.

Jusqu'à ce jour, nous considérons donc que, sous l'influence de l'électricité, les eaux minérales se comportent comme les eaux douces, au point de vue de la proportion des gaz hydrogène et oxygène isolés l'un de l'autre.

Ajoutons encore que, d'après les observations nouvelles du docteur Proll, l'assertion qui tendait à établir que l'eau minérale de Gastein, si remarquable par sa faible minéralisation, était composée de 3 parties d'hydrogène pour 1 partie d'oxygène n'est pas soutenable.

Guidé par l'action de l'électricité, que nous pourrions nommer *artificielle*, nous avons cherché si les eaux minérales se formant par l'électricité *naturelle*, ainsi qu'on l'admet généralement, l'air qui se dégage des sources n'était pas électrisé, ou mieux ozonisé. Pour résoudre en partie ce problème, nous avons exposé du papier ozonométrique à la surface des sources de Royat et de Néris, mais nous devons dire que les résultats ont été complétement négatifs; toujours le papier a conservé sa teinte blanche.

1. Jutier et Lefort. *Etudes sur les eaux minérales et thermales de Plombières*. Paris, 1862.

### § IV. — Action de l'air sur les eaux minérales.

Toutes les eaux minérales exposées pendant quelque temps au contact de l'air voient leurs éléments se désunir en partie; de là, formation de composés insolubles et solubles de nature aussi variable que les eaux elles-mêmes. Les décompositions qu'elles éprouvent sont *mécaniques* et *chimiques*, et ont toujours lieu dans le même moment.

Par suite de l'expansion du gaz carbonique et de l'intervention de l'oxygène de l'air, les eaux bicarbonatées, en général, commencent par précipiter une partie de leur fer et, d'après M. Bouquet, de l'acide arsénique, du moins en ce qui concerne les eaux de Vichy, puis, et subsidiairement, des carbonates neutres de chaux et de magnésie, toujours mélangés d'une petite quantité de sulfate de chaux, de carbonate de magnésie, de phosphate de chaux, de la silice et même de la matière organique. Telle est à peu près la composition de beaucoup de travertins, qui, on le sait, ne se forment en abondance et rapidement que lorsque les eaux ont reçu le contact de l'air ambiant.

Les eaux sulfurées sont encore plus altérables à l'air que les précédentes, et l'altération est en raison du temps pendant lequel elles ont été abandonnées dans l'atmosphère, ensuite de la nature et de la quantité des matières qui les minéralisent.

La décomposition des eaux sulfurées est plutôt chimique que mécanique, et l'oxygène en est la cause unique. Ainsi que l'a si bien montré M. Filhol, le monosulfure passe à l'état de polysulfure, puis d'hyposulfite, et plus tard de sulfite et de sulfate. « Une eau sulfureuse très-chaude et très-siliceuse, dit M. Filhol [1], exposée à l'air libre, perd si rapidement la presque totalité de son soufre sous la forme d'acide sulfhydrique, que l'air n'en oxyde que la minime partie. Le liquide qui a subi ainsi le contact de l'atmosphère est riche en silicate de soude; il est, au contraire, presque entièrement désulfuré et ne renferme pas, comme on le croit généralement et comme on l'a si souvent écrit, une quantité notable d'hyposulfite de soude. »

1. Filhol. *Eaux minérales des Pyrénées*, 1853, p. 206.

M. Poggiale[1], au sujet de l'altération de l'eau sulfurée d'Amélie-les-Bains, a indiqué la théorie suivante : lorsque les eaux ont reçu le contact de l'air, l'acide carbonique ambiant sature la soude du silicate de soude, et l'acide silicique, devenu libre, décompose le sulfure de sodium et transforme le soufre en une combinaison gazeuse. Ce chimiste s'appuie sur ce que l'eau minérale à son point d'émergence est plus alcaline que sur les lieux d'emploi, c'est-à-dire lorsqu'elle a reçu l'action de l'atmosphère, et il attribue cette plus grande alcalinité au carbonate neutre de soude qui s'est formé. Il est certain que l'analyse constate une proportion plus grande d'acide carbonique lorsque les eaux sulfurées ont été au contact de l'air qu'à leurs griffons.

Nous reviendrons, du reste, sur ce sujet en parlant de la conservation des eaux minérales sulfurées embouteillées.

Les eaux sulfatées et les eaux chlorurées sont celles qui s'altèrent le moins au contact de l'air ; cependant elles abandonnent presque tout l'acide carbonique existant à l'état de liberté, et comme quelques-unes sont également imprégnées d'acide sulfhydrique, ce gaz disparaît en totalité avec le temps. L'altération si prompte des sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer à l'air est mise à profit, à Passy, pour *épurer* l'eau minérale, c'est-à-dire pour lui enlever la plus grande partie de l'oxyde de fer qu'elle contient.

Nous aurions à parler ici de l'action de la chaleur sur les eaux minérales en général ; mais nous nous réservons de traiter ce sujet dans un paragraphe spécial sous le titre de l'*échauffement artificiel des eaux minérales froides et tempérées.*

## CHAPITRE IV

### TEMPÉRATURE ET ORIGINE DU CALORIQUE DES EAUX MINÉRALES.

Le degré de température des eaux minérales est, en général, beaucoup plus variable et atteint des limites plus élevées que celui des eaux douces, quelle que soit leur provenance.

1. Poggiale. *Journal de pharmacie et de chimie,* 1858, t. XXXIV, p. 164.

Depuis la température de 7°C. au-dessus de zéro, qui est le point inférieur signalé jusqu'à ce jour, jusqu'à celle de 15 à 20°C., toutes les eaux minérales comprises entre ces limites extrêmes sont dites *minérales froides*, ou simplement minérales. Les sources qui les fournissent sont extrêmement nombreuses, jaillissent de tous les terrains et appartiennent à toutes les classes que l'on a créées. A part certaines eaux minérales que dans plusieurs stations on utilise en bains en les faisant réchauffer dans des appareils disposés *ad hoc*, toutes les autres sont destinées à la boisson, soit sur les lieux, soit au dehors.

Au-dessus de 20 et jusqu'à 30 ou 32°, les eaux minérales sont dites *tempérées ;* au-delà on les range dans la catégorie des eaux *thermales* proprement dites. Comme celles qui ont plus de 45° ne pourraient être administrées en bains telles qu'elles sourdent du sol, on est dans l'habitude de les faire refroidir naturellement, ou de les mélanger avec de l'eau douce ordinaire, ou avec de l'eau minérale froide, ainsi que nous le verrons plus loin.

En France, l'eau minérale la plus chaude connue jusqu'à ce jour est située à Chaudesaigues (Cantal). La source du Par de cette station ne marque pas moins de 81°C., température qui n'est dépassée que par l'eau des Geysers d'Islande (100°C.).

Les sources tempérées et thermales se rencontrent en grand nombre dans les pays soumis jadis à l'influence des volcans ; aussi, pendant longtemps, a-t-on supposé que les terrains volcaniques, tant anciens que modernes, avaient seuls le privilége de produire des eaux chaudes. Mais l'étude attentive de toutes les sources qui sourdent sur notre planète, et surtout les travaux des géologues, ont démontré depuis que cette loi n'était pas exacte dans toute l'acception du mot. Si, en effet, les terrains de sédiment supérieurs ne donnent naissance à aucune eau thermale, le nombre est grand de celles qui jaillissent des terrains sédimentaires moyens, inférieurs et de transition. Si elles ne reçoivent pas leur température des volcans proprement dits, il est hors de doute qu'elles sont échauffées comme les eaux volcaniques, c'est-à-dire par le feu central de la terre. Enfin, on connaît beaucoup de sources froides qui ont pour origine les terrains primitifs et volcaniques.

Constatons néanmoins que les sources froides se rencontrent

le plus souvent dans les terrains modernes, et les sources thermales dans les terrains primitifs. On a tiré de là la conséquence que les eaux des premières se produisaient à une basse température par la décomposition de matériaux composant les couches superficielles du globe, et que les secondes se formaient à une température très-élevée par la décomposition des roches situées dans les régions les plus basses.

Il est très-rare que les sources situées dans une même localité aient toutes le même degré de température. Quel que soit leur rapprochement et les communications souterraines qu'on leur suppose, presque toujours le thermomètre constate une différence de plusieurs degrés, ce qui fait de ces eaux autant de variétés distinctes. Il existe même des sources tempérées et thermales près desquelles sont situées des sources tout à fait froides, sans que l'analyse découvre dans les unes comme dans les autres des différences très-grandes, quant à la nature et à la somme des principes constituants.

Il est hors de doute que nombre de sources froides ont été jadis tempérées et thermales. Dans quelques stations en France possédant des sources dont la température ne s'élève pas à plus de 20° + 0, on retrouve tous les jours des vestiges d'anciennes piscines et de baignoires établies à l'époque de la domination romaine. Or, il est peu probable que ce peuple si bien versé dans l'art de la balnéologie ait eu, comme de nos jours, l'habitude de faire chauffer artificiellement les eaux minérales froides pour les faire servir en bains; du moins les écrits des auteurs sont muets à cet égard.

Voyons maintenant les différentes hypothèses émises pour expliquer le phénomène de la thermalité naturelle des eaux minérales; et d'abord parlons de la direction présumée que celles-ci prennent dans l'intérieur de la terre :

« Pour se faire une idée de la marche des eaux qui forment les sources minérales, dit Fontan [1], il faut les considérer comme un fleuve recourbé sur lui-même et remontant vers sa source en siphon renversé, dont l'embouchure se divise en plusieurs petits filets formant des espèces de deltas ou, dans

1. Fontan. *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées*, etc. Introduct., p. xv.

leur partie ascendante, comme des fusées partant d'abord d'un seul trait qui se divise, quand elles éclatent, en plusieurs jets qui représentent assez bien les divisions des sources à la surface du sol. »

Tous les géologues et les chimistes admettent que les sources qui se rencontrent sur un point donné, et dans un certain rayon, proviennent d'une source mère. Celle-ci, par la résistance que lui oppose la pression à laquelle elle est soumise, forme des ramifications souterraines qui se divisent elles-mêmes et n'arrivent à la surface du sol que par les interstices offerts par le terrain. Les causes de formation d'émissaires latéraux peuvent exister à toutes profondeurs, dit M. Jules François [1]; elles sont surtout développées au voisinage de la surface. Tout, en effet, y contribue, l'altération des roches, la perméabilité presque générale des terrains, le relief du sol, d'où résultent les différences de niveau. Mais en voyageant ainsi, les eaux perdent une partie de leur calorique primitif, et elles se chargent ou déposent des principes particuliers qui modifient d'autant leur constitution primordiale.

L'existence du feu central est un fait qui, depuis les époques mythologiques jusqu'à Aristote, Descartes, Leibnitz, et enfin jusqu'aux naturalistes de notre temps, n'est plus mis en doute. L'origine et les effets de ce calorique ont donné lieu de la part des théologiens, des philosophes, des géologues, des minéralogistes et des physiciens, à un grand nombre d'observations qui, si elles n'ont pas toujours été acceptées par la majorité des savants, ont eu cependant pour résultat de faire considérer certaines hypothèses comme assez vraisemblables.

Lorsqu'on eut admis que les eaux devaient leur température au feu central de la terre, on chercha à se rendre compte des moyens que la nature employait pour arriver à ce but.

La première idée a été que l'eau était chauffée par le voisinage des brasiers, de la même manière que dans le vase qui la contient, ou encore que le feu tombait par des crevasses dans les conduits de l'eau.

Puis, sont arrivées les réactions chimiques : ainsi Becker

1. *Dictionnaire des eaux minérales et d'hydrologie médicale*, par MM. Durand Fardel, Lebret et Jules Lefort, avec la collaboration de M. Jules François. 1860, t. II, p. 61.

a avancé que l'eau de Carlsbad, qui possède, comme on sait, une température élevée, était échauffée par la réaction de l'eau chargée de chlorure de sodium sur une couche de pyrite en combustion : Klaproth a modifié cette hypothèse en substituant à la couche de pyrite une autre couche de houille pyriteuse.

Pour Descartes, les eaux pénètrent jusqu'au-dessous des montagnes par des courants souterrains, d'où la chaleur qui est dans la terre les élève comme une vapeur vers leurs sommets, et produit des sources là où le sol a permis une libre sortie.

Les travaux mémorables de de Laplace, Humboldt, Arago, Brongniart, Fournier et Cordier, en démontrant que la terre possédait une chaleur indépendante de celle qu'elle reçoit du soleil, n'ont pas peu contribué à éclairer le point qui nous occupe.

On croit, par exemple, que la terre a été dans l'origine une masse incandescente de matière liquéfiée, et que les couches superficielles de ce globe de feu se sont insensiblement refroidies de la circonférence au centre. Il en résulte que ces couches solidifiées, dont l'épaisseur augmente incessamment et peu à peu, renferment dans leur sein des masses restées jusqu'à ce jour fluides et incandescentes. On conçoit alors que les diverses couches du globe ont une température d'autant plus élevée qu'elles se rapprochent de plus en plus du centre.

D'après ces auteurs, la chaleur centrale augmenterait d'un degré centigrade pour chaque distance de 30 à 40 mètres de profondeur : ainsi, à Paris, l'eau bouillante se rencontrerait à 2,503 mètres de la surface du sol; mais les expériences de M. Walferdin tendent à infirmer cette manière de voir. Suivant ce physicien, la chaleur terrestre croît de la superficie du sol à 550 mètres de 1 degré par 30 à 31 mètres; mais de 550 à 800 mètres, cet accroissement est plus rapide, puisque 1 degré centigrade ne correspond plus qu'à $23^{m},6$. D'après des expériences plus récentes de M. Becquerel [1], la température de la

1. Becquerel. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. Séance du 30 janvier 1865.

terre va en augmentant jusqu'à 36 mètres, mais cet accroissement n'est pas uniforme; on peut l'évaluer en moyenne à 0°,27 par 5 mètres. En comptant seulement à partir de 16 mètres, cet accroissement moyen tombe à 0°,10 par 5 mètres, soit 0°,61 pour 30 mètres, au lieu de 1 degré que l'on est convenu d'admettre.

A 1 mètre, la température moyenne est de 10°,480, et à 36 mètres de 12°,436; différence 1°,956. La position des eaux minérales les plus chaudes ne serait donc pas aussi profonde qu'on le supposait jadis.

C'est en se fondant sur cette haute température des couches successives dont se compose la croûte du globe que l'on a expliqué la thermalité des sources. Voici entre autres l'hypothèse formulée par de Laplace [1] :

« Si l'on conçoit que les eaux pluviales, en pénétrant dans l'intérieur d'un plateau élevé, rencontrent dans leur mouvement une cavité de 3,000 mètres de profondeur, elles la rempliront d'abord, ensuite acquerront à cette profondeur une chaleur de 100° au moins, et devenues par là plus légères elles s'élèveront et seront remplacées par des eaux supérieures : en sorte qu'il s'établira deux courants d'eau, l'un montant, l'autre descendant, perpétuellement entretenus par la chaleur intérieure de la terre. Ces eaux, en sortant de la partie inférieure du plateau, auront évidemment une chaleur bien supérieure à celle de l'air au point de leur sortie. »

On a fait à la théorie de de Laplace une objection sérieuse. Si, en effet, ce sont les eaux terrestres et atmosphériques qui alimentent les sources thermales, on ne se rend pas bien compte du volume constant de ces dernières pendant les longues sécheresses ou après des pluies abondantes On s'est donc vu forcé d'admettre l'existence d'amas d'eau et de courants souterrains en quelque sorte inépuisables : telle est l'hypothèse de Thilorier.

Thilorier croit que l'intérieur de la terre est traversé par un océan qui occupe des gouffres immenses à plusieurs kilomètres de profondeur, et remplis de matières combustibles embrasées

1. De Laplace. *Annales de chimie et de physique*, t. XIII, p. 412.

ou susceptibles de s'enflammer avec l'eau, comme les pyrites, la matière organique, la houille, le bitume, etc.

Plusieurs physiciens supposent que l'électricité ne reste pas indifférente dans le phénomène de la caléfaction naturelle des eaux. Pour eux, les roches, dans le sein de la terre, seraient disposées de manière à pouvoir produire une action électromotrice, et ces dispositions constitueraient autant de foyers d'une intensité extrême. Par le jeu des appareils électromoteurs, l'eau acquerrait une température élevée, de la même manière que certains corps très-carbonés, comme les huiles, s'échauffent jusqu'à l'ébullition au moyen des batteries voltaïques.

En admettant comme la plus vraisemblable l'hypothèse de de Laplace, les eaux atmosphériques, en s'épanchant sur le sol, pénétreraient donc dans l'intérieur de la terre à des profondeurs variables, et là, elles emprunteraient leur calorique soit aux canaux naturels où elles coulent, soit au voisinage des foyers volcaniques. Les rapports qui existent entre les eaux thermales et les volcans sont de la dernière évidence. Les révolutions souterraines ont même produit certains phénomènes que nous ferons connaître plus loin.

Berzelius est également d'avis que c'est en s'infiltrant dans les régions volcaniques et souterraines que les eaux pluviales et terrestres acquièrent leur thermalité.

Afin d'expliquer la thermalité de certaines sources situées dans des lieux éloignés des volcans en activité, M. Boussingault prétend que de deux choses l'une : ou bien, les foyers qui existaient à des époques très-reculées ne sont pas encore refroidis; ou bien, ces foyers se rencontrent sous des masses de rochers trop gigantesques, comme les Pyrénées, pour céder à la force d'expansion des gaz souterrains.

Il ne nous reste plus qu'à indiquer l'hypothèse de M. Bianconi (de Bologne) [1].

Ce physicien a essayé de prouver que la chaleur des eaux thermales était produite par le frottement et la pression qu'elles subissent pour arriver à la surface du sol. « Ainsi, dit-il, la première cause de la thermalisation des eaux minérales serait leur passage à travers des fentes très-étroites de rocs siliceux,

1. Bianconi. *Memorie della Academia delle Scienze di Bologna.*

quartzeux ou granitiques; la seconde, c'est leur vélocité excessive dans ce passage étroit, par l'action expansive des gaz qu'elles renferment; ce qui les fait fortement frotter contre les parois de leurs conduits et les échauffe. »

On a voulu encore trouver une connexion entre la hauteur des montagnes de granit qui avoisinent les sources, avec la température des eaux minérales; mais il suffit d'examiner la position et la température d'un grand nombre d'eaux de nos stations thermales pour s'apercevoir que cette opinion ne repose sur aucun fondement sérieux.

Telles sont les principales opinions émises jusqu'à ce jour pour expliquer le mode de caléfaction des eaux minérales dans l'intérieur de la terre. Mais, comme l'a dit M. Louis Batissier [1], les lois du monde physique sont fort complexes; tous les corps de la nature sont soumis à l'influence incessante d'agents divers dont on doit tenir compte. Le calorique, l'électricité, les affinités chimiques agissent continuellement sur tous les corps à la fois et les font ce qu'ils sont ou les modifient : c'est pourquoi nous pensons que, pour résoudre la question de thermalité des sources minérales, il faudrait pouvoir connaître le mode d'action, au sein du globe, de l'électricité, du calorique et des lois chimiques, et tenir compte d'une foule de circonstances nécessaires qui peuvent changer cette action suivant les divers milieux où elle s'exerce. On ne peut nier l'effet de la chaleur centrale puisque beaucoup de sources apparaissent dans des pays nullement volcaniques; on ne peut nier l'influence des volcans, quand on considère que les sources abondent dans leur voisinage, et quand on sait que les volcans et les sources fournissent les mêmes gaz. Il est clair enfin qu'il s'opère de nombreuses réactions chimiques, auxquelles l'électricité ne peut être étrangère, entre les divers principes minéralisateurs que présentent les eaux. Voilà ce qu'il y a de plus certain pour nous.

1. L. Batissier. *Thèse pour le doctorat en médecine*. Paris, 1842.

### § II. — Variations dans la température des eaux thermales.

Les expériences de plusieurs observateurs tendent à démontrer que si beaucoup d'eaux minérales thermales ont conservé depuis des siècles jusqu'à nos jours, leur même degré de température, un certain nombre ont accusé des différences sensibles à des époques plus ou moins éloignées de nous.

Lecoq, partant de ce principe que toutes les eaux minérales sont moins chaudes, moins saturées de principes salins et moins nombreuses qu'autrefois, pense que la température s'abaisse graduellement à mesure que les conduits qu'elles ont traversés se sont allongés. Ces conduits que Lecoq suppose formés de toutes pièces par les travertins, commençant au point d'action intérieure, et s'ouvrant à la surface, ont dû augmenter de longueur à mesure que leur point d'origine s'éloigne du point de sortie. Dès lors la température doit diminuer, comme l'a fait observer M. Boussingault, en comparant trois sources assez rapprochées et dont le point de départ devait être sensiblement le même.

Ainsi que nous l'avons rappelé plus haut, tout porte à supposer que des eaux minérales froides possédaient, à une époque très ancienne, des températures plus élevées, et les tremblements de terre sont les agents qui paraissent avoir apporté les changements les plus notables : ainsi, tantôt ils ont converti des eaux thermales en eaux minérales froides et *vice versa*, tantôt ils ont modifié le débit des sources et la composition chimique des eaux.

Voici quelques-uns des exemples les plus remarquables décrits dans les ouvrages.

Lors du tremblement de terre arrivé en 1616, l'eau de Bagnères de Luchon devint plus chaude, en même temps que celle de Bagnères de Bigorre se refroidissait.

Les sources situées dans les montagnes de Viajama, à Saint-Domingue, apparurent pour la première fois pendant le tremblement de terre de l'année 1751.

En 1755, pendant le tremblement de terre qui détruisit la ville de Lisbonne, Néris vit apparaître une source nouvelle; les eaux de Bourbon-l'Archambault augmentèrent tellement de

volume qu'elles débordèrent les puits qui les contenaient; à Tœplitz l'eau se troubla, cessa de couler un instant, puis pendant une demi-heure s'échappa de terre en grande abondance; les sources d'Aix devinrent pendant quelques heures plus froides, puis elles reprirent leur température habituelle, et les sources de Bagnères de Luchon augmentèrent tout de suite de 41°,06 centigrades. Dans les cours du château Alfiéri, en Piémont, trois puits d'une eau douce excellente devinrent sulfureux et salés jusqu'en 1808, où un autre tremblement de terre rendit l'eau potable.

Le tremblement de terre qui se fit sentir, en Autriche, en 1768, eut pour résultat d'augmenter notablement le débit des eaux de Bade. Pendant celui d'Isernia, près de Naples, en 1805, les eaux de Carlsbad cessèrent tout à coup de jaillir en même temps que leur température s'abaissa.

En 1812, et à la suite d'une commotion terrestre semblable, une source froide située dans les mines d'Elliot (Amérique septentrionale) devint chaude, puis se troubla et disparut tout à fait pour faire place à un dégagement abondant de gaz carbonique.

Enfin pendant les terribles tremblements de terre qui eurent lieu en 1868 sur presque la totalité du globe, on assure que l'eau de la source de César à Cauterest a augmenté de 10 degrés, le 19 juillet, au moment d'un violent orage qui a précédé le phénomène (*Moniteur scientifique*. T. X, p. 1026. 1868 )

Les exemples pareils sont extrêmement nombreux et la science ne les a pas tous enregistrés; peut-être, si on avait porté plus d'attention à la cause que nous venons de nommer, aurait-on trouvé que les différences de température et de composition observées depuis un certain nombre d'années, dans plusieurs stations thermales, tiennent aux révolutions intérieures du globe. L'observation est d'autant plus importante que quelquefois l'effet des commotions se fait sentir à des distances considérables, ainsi que nous l'avons montré au sujet du tremblement de terre de Lisbonne.

Tant que les différences ne portent que sur 1, 2 ou 3 degrés, on peut croire avec raison qu'elles proviennent des causes que nous allons indiquer tout à l'heure, mais lorsqu'elles atteignent 20, 25 et 30 degrés, il faut bien admettre des perturbations plus

essentielles ou encore inconnues de nous. L'eau thermale de Néris nous en offre un exemple frappant.

| Noms des observateurs. | Grand Puits. | Puits de la Croix. |
|---|---|---|
| Michel (1766)..... | 78° cent. | 75 5/10 |
| Philippe (1786)..... | 44 | 45 5/10 |
| Boirot-Desserviers (1822)..... | 49 | 48 |
| De Falvart-Montluc (1841)..... | 53 7/10 | 51 |
| Lebret (1850)..... | 52 7/10 | 52 2/10 |
| Forichon (1853)..... | 53 | |
| De Laurès (1851 à 1854)..... | 52 7/10 | 51 8/10 à 52 5/10 |
| Lefort (1857)..... ..... | 52 | 51 2/10 |

Il ressort de ceci que, depuis 1841, jusqu'à ce jour, les deux sources de Néris ont conservé une température à peu près constante.

Les causes qui peuvent amener à des résultats contradictoires et dans des limites plus restreintes, tiennent :

1° A des erreurs d'observation ; 2° à des causes accidentelles, comme l'intervention des eaux douces étrangères, après la fonte des neiges et les orages ; d'où résulte une augmentation dans le volume des sources ; 3° au défaut de précision des thermomètres ; 4° aux améliorations apportées sans cesse au captage et à l'aménagement des sources.

I. Les erreurs d'observation portent sur la manière de plonger le thermomètre dans l'eau. Si, en effet, on se contente de plonger la boule de l'instrument dans le liquide, la dilatation du mercure ou de l alcool n'ayant lieu que dans cette partie, on obtient un nombre inférieur au degré véritable de l'eau minérale ; en plongeant, au contraire, entièrement le thermomètre dans l'eau, la dilatation ayant lieu et sur la boule et sur la tige, on a un nombre plus élevé. Des expériences particulières nous ont montré que l'on pouvait ainsi commettre des erreurs de 1 à 3 degrés.

II. Les causes accidentelles qui peuvent faire varier la température des eaux minérales sont nombreuses. Quelques sources, par suite de la formation de travertins intérieurs et d'une autre direction de l'eau, peuvent perdre une partie de leur calorique. Mais la plus fréquente réside dans l'intervention des eaux froides et pluviales : comme la plupart des sources sont situées sur le versant ou à la base des roches, dans les fissures desquelles les eaux atmosphériques ont plus ou moins d'accès,

beaucoup conservent, à la suite de pluies continues, un débit un peu plus fort, et partant éprouvent une diminution dans leur température. C'est seulement après une succession de beaux jours que la source revient à son état normal.

III. On ne peut mettre en doute que l'art de fabriquer les instruments de précision ne soit arrivé à un degré plus grand de perfectionnement qu'il y a un certain nombre d'années. Malgré cela, il est encore assez difficile de se procurer des thermomètres dont la graduation ne laisse rien à désirer, d'autant plus qu'avec le temps le zéro, comme tout le monde le sait, est susceptible de changer. Voilà donc encore une cause réelle d'erreur dans les observations thermométriques.

IV. On n'ignore pas que, malgré les meilleurs captages et aménagements, on ne peut empêcher que certaines sources très-proches les unes des autres ne communiquent entre elles par des canaux souterrains. Ainsi, il n'est pas rare de voir le niveau d'une piscine remplie d'eau s'abaisser à mesure que l'on en vide une autre située dans le voisinage, et cependant les eaux de ces deux réservoirs, essayées au thermomètre, indiquent une température différente de plusieurs degrés.

Actuellement, les analystes constatent des écarts moins considérables qu'autrefois dans la température des eaux minérales, résultat qu'il faut attribuer autant au meilleur captage des sources qu'à la précision plus grande des instruments employés à cet effet. Dans la plupart des cas, la différence est si peu sensible que l'on est amené à conclure que si les eaux minérales, en général, n'ont pas une température absolument invariable, les variations ont lieu dans les limites les plus restreintes. M. Filhol, qui s'est livré d'une manière attentive à la détermination du degré de température des eaux des Pyrénées, a pu se convaincre que la température des sources les mieux aménagées différait très-peu. Les eaux de Bagnères de Luchon, par exemple, ont seulement varié, dans l'espace de trois à quatre ans, de quelques dixièmes de degré au plus. M. Filhol n'est pas éloigné de croire que ce sont les eaux les plus chaudes qui éprouvent le moins de variations : ainsi la température de la source Bayen a oscillé entre 67°,25 et 68°,10 dans l'espace de trois années, tandis que la source Ferras supérieure n° 2, qui, en 1849, marquait 32°, a diminué de 2°, 9 en deux ans.

### § III. — Calorique comparé des eaux thermales et des eaux douces échauffées.

Quelques auteurs ont autrefois supposé que les eaux minérales, à la faveur de leurs principes salins, étaient plus aptes à conserver leur calorique que les eaux douces de rivières et de sources élevées à la même température; que les eaux thermales se refroidissaient plus lentement que les eaux douces chauffées au même degré; que les eaux minérales et thermales, quel qu'en fût le degré, mettaient autant de temps pour arriver à 100°, que de l'eau douce prise à la température ordinaire, d'où il résulterait que le calorique *naturel* des premières ne compterait pour rien.

« Le calorique, disent-ils [1], qui échauffe les eaux thermales, s'y trouve toujours dans un état de combinaison tout particulier qui leur imprime, par rapport à nos organes, des propriétés très-différentes de celles que nous pouvons communiquer à l'eau à l'aide de nos moyens artificiels de chauffage. On supporte les eaux minérales naturelles en boisson et en bains à un degré de chaleur bien supérieur à celui de l'eau chauffée artificiellement. »

Cette opinion, l'une des plus intéressantes peut-être de l'hydrologie envisagée au point de vue de la thérapeutique, aurait besoin d'être confirmée partout. En effet, si M. Ch. Braun a pu voir que l'eau de Wiesbaden se refroidissait plus lentement que de l'eau douce élevée à la même température (70°), et se réchauffait également plus lentement, rien ne prouve qu'il en soit de même pour les eaux de toutes les stations. Déjà Longchamp avait entrepris plusieurs expériences qui lui ont démontré que le calorique des eaux thermales ne différait pas de celui de nos foyers. De notre côté, en faisant l'analyse des eaux thermales de Néris, nous avons constaté que de l'eau douce prise à 18 degrés, a toujours exigé trois, cinq et six minutes de plus pour arriver à 100 degrés qu'une même quantité d'eau de Néris prise à 50 degrés. Quant à ce qui regarde le refroidissement, nous avons fait chauffer une grande quantité d'eau

1. Longchamp. *Annales de chimie et de physique*. 2e série, 1823, t. XXIV, p. 248.

douce jusqu'à 50 degrés, et, en y plongeant un thermomètre, nous avons vu que le refroidissement s'opérait dans le même espace de temps que celui de l'eau de Néris ayant cette température.

## CHAPITRE V

### GÉNÉRALITÉS SUR LA MINÉRALISATION DES EAUX

L'idée que l'on se fait généralement du mode de minéralisation des eaux qui jaillissent du sol est des plus simples : on admet que, sous l'influence d'une forte pression, d'une haute température, et encore de l'électricité, les eaux chaudes, d'abord à l'état de vapeur, puis à l'état liquide, empruntent au sol qu'elles lessivent les substances qui les minéralisent; c'est ce qui a fait dire par Vauquelin que les eaux étaient des espèces de sondes qui nous rapportent des entrailles de la terre des échantillons des matières qui la composent.

Si on se rappelle ce que nous avons dit au sujet de l'existence du feu central de la terre, on comprendra sans peine, qu'étant à une très-haute température, la vapeur aqueuse excessivement comprimée puisse entraîner, mécaniquement d'abord, en dissolution ensuite, des substances minérales insolubles par elles-mêmes à la température la plus élevée que nous puissions obtenir, et sous une pression d'un nombre déterminé, mais considérable d'atmosphères.

Pour la grande majorité des géologues et des chimistes, les eaux minérales, tant froides que thermales, sont en quelque sorte des produits secondaires des réactions chimiques qui s'opèrent dans l'intérieur du sol, sous l'influence des causes que nous venons de signaler.

S'il nous était permis de juger par ce qui se passe sous nos yeux, nous dirions que les acides carbonique, chlorhydrique, et les différents acides du soufre existant dans les vapeurs émises par la chaleur normale des profondeurs du globe, sont, pour toutes les eaux qui se minéralisent dans le voisinage du feu central, les premiers agents de minéralisation, et les ro-

ches les seconds. Tel serait le cas des eaux qui sourdent des terrains primitifs et des terrains volcaniques anciens et modernes. Il est bien évident que les silicates alcalins et terreux jouent ici un rôle immense, et cela de la manière suivante : sous l'influence d'une forte pression et d'une haute température, le gaz carbonique dissous dans la vapeur aqueuse, ou entraîné avec elle, désagrége et décompose les roches; de là, la production de carbonates alcalins et terreux, tandis que la silice mise en liberté et au contact d'une grande masse de liquide se dissout. Ne parvenons-nous pas, dans nos laboratoires, en faisant passer un courant prolongé d'acide carbonique dans des solutions de silicate de potasse ou de soude *très-étendues*, à produire du bicarbonate de potasse ou de soude, et à rendre la silice soluble? D'après notre manière de voir, la plupart, sinon la totalité des eaux minérales carbonatées, se forment en vertu de cette réaction.

Les silicates sont encore l'origine première des eaux sulfurées à base de sulfure de sodium, seulement l'acide carbonique est remplacé par l'acide sulfhydrique , ou encore par l'acide sulfureux et le soufre vomis par le feu central de la terre. Les principes sulfurés, en réagissant sur les roches, donnent lieu à des sulfures alcalins, tandis que la silice est mise en liberté; on n'ignore pas que dans les eaux de cette classe, l'acide carbonique se rencontre en très-petite quantité, tandis que l'analyse y constate, en général, une proportion très-notable de silice.

Ainsi que nous aurons l'occasion de le dire ailleurs, la minéralisation des eaux sulfurées, d'après M. Fremy, se produirait à l'aide du sulfure de silicium. Il nous semble tout aussi rationnel d'admettre que le soufre, à quelque genre de combinaison qu'il appartienne, se combine avec la base des silicates alcalins et non avec la silice. La présence de celle-ci, en quantité assez grande, n'a rien de surprenant lorsqu'on sait que l'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux décomposent les silicates de la même manière que l'acide carbonique, en produisant de la silice soluble.

Est-ce à dire pour cela que la vapeur d'eau et même l'eau liquide, ainsi comprimées et échauffées, mais sans acides carbonique, sulfhydrique, chlorhydrique, sulfureux, etc., ne puis-

sent désagréger les roches et dissoudre quelques-unes de leurs parties constituantes? Pas le moins du monde. Les expériences de de Senarmont ont démontré que l'eau pure chauffée fortement dans un tube de verre fermé dissolvait des traces très-appréciables de silice, tandis qu'une autre partie de cet acide restait en suspension : il y a donc eu là une décomposition partielle des silicates qui entrent dans la composition du verre. C'est encore à l'action décomposante de l'eau pure et surchauffée, que M. Damour attribue la présence de la grande quantité de silice et des alcalis dans l'eau des Geysers d'Islande.

Mais que l'eau chaude, au lieu d'être chargée d'acides volatils, ou bien pure, charrie avec elle quelques substances salines alors la décomposition des roches se fera encore plus rapidement; des produits plus nombreux se formeront et, suivant leur ordre de volatilité ou de solubilité, seront entraînés par les eaux jusqu'à ce que d'autres matières, pendant leur mouvement ascendant et l'abaissement de la température, viendront modifier leur constitution primitive.

Avant d'arriver sur le sol, toutes les eaux minérales doivent donc incessamment subir des transformations que la nature du terrain qu'elles traversent n'explique pas toujours d'une manière satisfaisante. Nous dirons même plus, nous ne sommes pas éloigné de croire que certaines eaux ont dû se dépouiller de la presque totalité des substances salines qu'elles tenaient en dissolution pour en acquérir d'autres, souvent très-différentes. Ces transformations tirent leurs causes : de l'abaissement de température de l'eau, du temps que celle-ci a mis pour parvenir jusqu'au sol, de la diminution de pression, et enfin de la présence de matières minérales particulières. Ainsi s'explique, quant à la nature et à la somme des principes fixes, la grande diversité des eaux minérales qui sourdent de toutes les parties du globe, et de plus la différence de composition que les chimistes constatent dans toutes les eaux appartenant à un même groupe.

L'abaissement de température des eaux, à une profondeur quelconque du sol est peut-être, de toutes ces causes, celle qui apporte les plus grands changements dans leur constitution primitive. Beaucoup d'eaux minérales renferment, en effet, des

sels qui ne peuvent s'être formés qu'à une basse température, tels sont les bicarbonates alcalins et terreux, et les bicarbonates de fer et de manganèse. En traversant en outre les couches les plus refroidies de la terre, elles se chargent encore de matières organiques (ulmine, acide ulmique et matière organique azotée).

Pour quelques sources qui se minéralisent à une température moins élevée que celles des terrains primitifs ou de sédiment inférieurs, la matière organique est également l'un des agents importants. Il semble admis maintenant que les eaux sulfurées calciques, celles d'Enghien par exemple, sont le résultat de la désoxygénation du sulfate de chaux, et la transformation de celui-ci en sulfure de calcium par la matière organique qu'elles renferment. Ces eaux, du reste, répandent une odeur marécageuse qui indique déjà en partie leur origine. Mais, que la substance organique vienne sinon à disparaître en totalité (cette circonstance ne se présente jamais), mais à diminuer, c'est alors que les eaux sulfatées apparaissent.

Nous aurons peu de choses à dire concernant le mode de minéralisation des eaux chlorurées : tout porte à supposer que ces sels ont pour origine les assises d'alluvions anciennes, ou les amas énormes de sel gemme enfouis et abandonnés par le retrait de l'eau des mers qui recouvraient la plus grande partie de notre sol actuel.

Comme exemple manifeste de la relation qui existe entre l'origine des sources et la nature du terrain d'où elles émergent, nous citerons les eaux chlorurées sodiques de Bourbonne qui se minéralisent au moyen du Muschelkalk (calcaire coquilier), gangue habituelle du chlorure de sodium, et qui forme le plateau sur lequel Bourbonne est situé.

Jusqu'ici, nous avons fait connaître l'opinion la plus accréditée, parmi les savants, pour expliquer la manière dont les eaux se minéralisent à l'intérieur du globe; la chimie, on peut le voir, bien plus que la géologie, a fourni les hypothèses les plus vraisemblables pour démontrer comment les choses peuvent se passer dans les profondeurs de la terre; il nous reste encore à rendre compte d'une autre théorie, sur laquelle on ne s'est peut-être pas assez appesanti.

Pour Lecoq [1], le phénomène des eaux thermales semble avoir joué un rôle important dans la structure de la terre, et, loin de croire que les eaux puisent dans les terrains qu'elles traversent les matériaux qu'elles déposent, il faut au contraire admettre que tous ces terrains ont été déposés par elles, et qu'elles en ont puisé les matériaux au-dessous des roches cristallisées qui forment maintenant la croûte solide du globe.

Lecoq suppose ensuite que, dans l'origine, les eaux minérales étaient plus abondantes, plus nombreuses, plus chaudes et enfin plus saturées que maintenant; mais à mesure que le globe s'est refroidi, les eaux elles-mêmes ont subi la même progression descendante; il en résulte, qu'en se refroidissant ainsi graduellement, elles ont dû perdre une partie de leur débit, changer de composition et déposer peu à peu la majeure partie des principes qu'elles tenaient en dissolution. Aujourd'hui, nous n'aurions plus, dit ce regrettable savant, qu'une faible manifestation d'une action qui fut autrefois assez puissante pour participer à la création de tous les terrains de sédiment.

On ne peut nier qu'il n'existe entre les terrains de sédiment et les travertins produits par les eaux minérales une analogie frappante; aussi Lecoq n'hésite-t-il pas à attribuer aux eaux minérales les couches immenses de calcaires qui se déposèrent dans les premières dépressions des terrains cristallisés, et qui se mêlèrent comme ciment à plusieurs roches mécaniquement formées. « C'est à la même cause, dit il, qu'il faut rapporter ces puissants dépôts de craie avec la multitude de rognons siliceux qui s'y sont déposés, et plus tard la répétition de ce même phénomène, lors du sédiment des marnes et de leurs mélinites. Enfin, en se rapprochant encore de l'époque actuelle, on ne peut leur contester ces nombreuses concretions qui, dans le centre de la France, se sont moulées autour des masses de phryganes, ni les nombreux travertins que nous voyons naître sous nos yeux. Les divers amas de fer hydroxydé ont été produits par ces sources, dont plusieurs déposent encore aujourd'hui une grande quantité d'ocre jaune. Le bitume, une partie des quartz, des calcédoines et une foule de minéraux n'ont

1. Lecoq. *Recherches sur les eaux thermales et sur le rôle qu'elles ont rempli à diverses époques géologiques.* Clermont-Ferrand, 1839, broch. in-8°.

d'autre origine que celle qui nous occupe maintenant. C'est encore aux eaux minérales qu'il faut rapporter en partie les dépôts de sel gemme, la salure des mers, la formation du gypse, et peut-être cette quantité d'acide carbonique qui, selon toute apparence, a longtemps vicié notre atmosphère et que la végétation a transformé en couches de houille. Il y a sans doute aussi des filons qui doivent naissance aux eaux et qui ne sont que les fentes remplies qui les mettaient en contact avec l'extérieur du sol. »

Ajoutons pour être complet que de Senarmont [1] considère comme très-probable le remplissage des filons concrétionnés par des déjections thermales incrustantes, et il n'est pas éloigné de croire que la formation d'un grand nombre de minéraux qu'on y rencontre, cristallisés ou amorphes, dépend de la même cause.

Comme Lecoq et de Senarmont, nous sommes d'avis que les eaux minérales ont concouru à la formation d'une certaine partie de notre sol; ne voit-on pas tous les jours des masses énormes de travertins se former sous nos yeux par le fait seul de la décomposition des eaux ? Mais il reste à savoir si l'hypothèse du premier de ces savants peut être prise dans sa généralité, ainsi qu'il semble l'admettre.

Les eaux minérales sourdent, on le sait, de tous les terrains, et si ceux-ci sont d'origine volcanique ou primitive, leur point d'émergence se trouve souvent au point de contact des roches de nature différente. Quelques géologues ont même cherché à se rendre compte de la structure intime du globe par la composition chimique des eaux qui en proviennent : c'est ce qui fait dire par Brongniart [2] que les sources qui jaillissent de terrains de même nature présentent dans leur composition la plus grande analogie : voici à cet égard le résumé de ses observations.

1° *Terrains primitifs.* Les eaux qui sourdent des terrains primitifs contiennent de l'acide sulfhydrique, de l'acide carbonique, de la silice libre, du carbonate et d'autres sels à base de soude, des sels à base de chaux (sauf le carbonate) et peu de fer. Dans cette classe sont comprises toutes les eaux à tempé-

1. De Senarmont. *Annales de chimie et de physique*, 1851, t. XXXII.
2. Brongniart *Dictionnaire des sciences naturelles*, t. XIV, p. 10.

rature élevée, comme la plupart des eaux sulfurées des Pyrénées (Bonnes, Cauterets, Baréges, Bagnères de Luchon), et celles de Chaudesaigues et de Vic dans le Cantal.

2° *Terrains moitié cristallisés, moitié compactes, renfermant presque tous les terrains de transition.* Les eaux qui jaillissent de ces terrains sont rarement sulfurées; l'acide carbonique y existe en assez grande abondance, ainsi que les sels de soude. Elles contiennent davantage de chaux et d'oxyde de fer que les eaux des terrains primitifs, mais elles sont moins chaudes. Sont placées dans cette classe les eaux de Vichy, Néris, Bourbon-l'Archambault, Cambo, Bourbon-Lancy, Cransac, Saint Gervais, les eaux sulfurées d'Aix-la-Chapelle, et les eaux ferrugineuses acidules de Spa et de Seltz.

3° *Terrains de sédiment inférieurs.* Ces terrains donnent naissance à des eaux qui ont beaucoup d'analogie avec les précédentes. Cependant l'acide sulfhydrique a presque disparu, et la proportion de silice et d'acide carbonique a diminué sensiblement. Les principes dominants sont les sels de soude, à l'exception du carbonate, mais le sulfate de chaux se montre dans toutes : telles sont les eaux de Bagnères de Bigorre, Ussat, Bagnols, Luxeuil, Plombières, Aix (en Savoie), Niederbronn, Pyrmont.

4° *Terrains de sédiment moyens.* Les eaux de ces terrains possèdent tous les caractères des eaux de sédiment inférieur; elles sont un peu sulfurées comme à Gréoulx, et assez chlorurées comme à Balaruc et à Bourbonne les Bains. Cette catégorie semble du reste comprendre presque toutes les autres, puisqu'on y trouve, à côté des eaux sulfurées et chlorurées des eaux bicarbonatées et sulfatées comme à Pougues Aix (Bouches-du-Rhône), et à Saint-Amand (Nord). Elles sont aussi tantôt froides, tantôt chaudes.

5° *Terrains de sédiment supérieurs.* Les eaux des terrains de sédiment supérieurs sont froides; elles contiennent du carbonate de chaux, des sulfates de chaux et de magnésie, du sulfate et du carbonate de fer. Quelques-unes sont très-sulfatées comme celles de Passy, Arcueil; d'autres carbonatées acidules et ferrugineuses, telles que les eaux de Forges, Provins, Segray (Loire). C'est de cette nature de terrain que sourdent les sources sulfurées d'Enghien, minéralisées par du sulfure de calcium,

provenant de la décomposition du sulfate de chaux au moyen de la matière organique, ainsi que nous le savons déjà.

6° *Terrains à base de porphyre, de trachyte et de basalte.* De ces terrains sourdent des eaux qui ont la plus grande analogie avec celles des terrains primitifs. Elles sont tantôt froides et tantôt chaudes. Les principes que l'on y rencontre en plus grande quantité sont l'acide carbonique, l'acide sulfhydrique, de la silice, des carbonates alcalins et terreux, enfin les produits des déjections volcaniques, tant anciennes que modernes. On y trouve à peine le sulfate de chaux et les sels à base de magnésie ou de fer. Les sources du Mont Dore, de Saint-Allyre, Royat, Vic-le-Comte, Châtelguyon, en France, jaillissent des terrains de cette nature.

7° *Pays volcaniques.* Les eaux qui s'échappent des localités possédant des volcans encore en activité sont plus chaudes que les précédentes; l'acide carbonique, la silice, l'acide sulfhydrique, y abondent, ainsi que les carbonates de soude et de chaux, et jusqu'à de l'acide sulfurique libre. Les sources les plus remarquables de ces terrains existent dans les environs de Naples et à la solfatare près de Rome; les eaux des Geysers d'Islande et celles d'une partie de l'Amérique méridionale, de la Martinique, de Saint-Domingue ont la même origine. A Java et dans les Cordilières, quelques-unes contiennent de l'acide sulfurique libre.

Les nombreuses analyses exécutées depuis l'époque où Brongniart a formulé ces conclusions, ne permettent plus maintenant d'admettre ces faits dans toute leur généralité, car la composition de beaucoup d'eaux minérales n'a pas été trouvée en rapport avec le sol d'où elles se sont échappées. Ainsi, pour ne citer que les eaux des terrains formés par les anciens volcans, et dans lesquelles Brongniart n'admet pas l'existence en proportion notable de la magnésie et de l'oxyde de fer, nous rappellerons que dans les différentes sources de l'Auvergne, et surtout dans les eaux de Châtelguyon, la magnésie et l'oxyde de fer se rencontrent en quantité beaucoup plus grande qu'ailleurs. Nous pouvons en dire autant des eaux de Dax, comprises dans les eaux sulfatées mixtes et qui ne contiennent pas moins de 0gr,170 de sulfate de chaux sur 0gr,475 de principes fixes. Enfin on n'ignore pas que dans nombre de stations hydro-

minérales, on rencontre à côté de certaines sources des eaux qui ont parfois une composition assez différente et que, d'après la théorie de Brongniart, on devrait transporter dans une autre classe. Nous citerons comme exemple l'eau ferrugineuse de Luxeuil, si différente par sa composition chimique des neuf ou dix sources thermales situées dans le voisinage.

Les sondages que l'on a pratiqués sur plusieurs points ont fait surgir du sol un grand nombre de sources minérales. Pour les distinguer de celles qui se sont produites sans le secours de l'art, on en a fait une section spéciale sous le nom d'*eaux minérales artésiennes*, ce qui ne les différencie pas des *eaux minérales naturelles*.

Les examens comparatifs des différentes sources de Vichy, dont quelques-unes n'ont surgi qu'après des sondages profonds, ont démontré à M. Bouquet[1] que les eaux naturelles et artésiennes avaient entre elles la plus grande analogie : ainsi elles renferment les mêmes principes, « et si les proportions de ces principes varient dans quelques cas, les variations ne sont jamais assez grandes pour faire disparaître le caractère marqué d'analogie qu'elles possèdent à un très-haut degré. » Tout porte à croire qu'il en est de même pour les sources des autres localités, et que leur ressemblance est d'autant plus grande que les sondages ont été pratiqués dans les endroits les plus rapprochés des sources minérales qui ont jailli spontanément.

### § 1er Variations de composition des eaux minérales.

Les eaux qui jaillissent des entrailles de la terre éprouvent-elles, avec le temps, quelques changements, non-seulement dans la nature, mais encore dans la quantité des principes minéraux qu'elles entraînent à la surface du sol par leur mouvement ascensionnel? Telle est la question que quelques chimistes ont tâché d'aborder dans le cours de ces dernières années.

Si l'on s'en rapporte aux écrits des auteurs, beaucoup de sources minérales auraient subi et subiraient incessamment des modifications dans la constitution de leurs eaux. On cite,

1. Bouquet. *Histoire chimique des eaux de Vichy, Cusset*, etc., p. 256. Paris, 1855.

par exemple, les eaux de Steinbad, à Tœplitz qui, d'après Berzelius, contiendraient à peine des traces des sels qui les avaient fait ranger trente ans auparavant, par Ambrozzi, parmi les eaux salines les mieux caractérisées. Suivant Suttzer, les eaux de Rippoldzau n'avaient plus, en 1811, le carbonate de magnésie et le sulfate de soude qui y avaient été signalés, en 1806, par Klaproth. D'après Hermann, les sources salées de Halle auraient vu remplacer la plus grande partie de la chaux qu'elles renfermaient par de la magnésie. A Schœnnleck, le sulfate de soude disparaîtrait progressivement. Les eaux de Pyrmont, au rapport de Struve, jouiraient de la singulière propriété d'être alcalines et gypseuses pendant les mois les plus chauds de l'année et de voir disparaître ces sels pendant l'hiver. Les eaux du Mont Dore ne contiendraient plus la même quantité de silice que des analyses exécutées avec soin y avaient constatée. Les eaux de Saint-Nectaire et de Vichy, dit Lecoq [1], n'ont plus la même richesse en substances minérales qu'autrefois, et leur composition n'est plus la même qu'à l'époque où elles formaient ces immenses dépôts siliceux et aragonitifères qu'on trouve aux environs des lieux d'où elles sourdent. En 1822, Berzelius analysant les eaux minérales de Carlsbad n'y avait pas constaté de potasse, tandis que le dépôt ocreux de la source contenait du fluo-silicate de cet alcali. Depuis, d'autres chimistes, entre autres Ragski, ont trouvé constamment de la potasse dans l'eau, mais l'examen du dépôt recueilli en 1862, n'en renfermait pas de traces suivant Erdmann. Ajoutons encore que les analyses chimiques, faites à différentes époques, accusent dans cette eau des proportions très-variables de potasse. La grande autorité des opérateurs ne laisse pas de doutes sur la fréquente variabilité de composition de l'eau minérale de Carlsbad. Enfin, suivant Fontan, l'une des sources de Borcette ne serait sulfureuse que pendant l'été.

Les témoins irrécusables de ce défaut de permanence dans la composition chimique des eaux minérales sont dans la nature des dépôts et des travertins formés à différentes époques par ces eaux elles-mêmes. Ici, ce sont des dépôts ou concrétions qui indiquent que, dans un temps très-éloigné de nous, les eaux ont perdu tous les principes qui les constituaient alors

1. Lecoq. Loc. cit.

eaux minérales, tandis que maintenant elles coulent à l'état d'eau douce ou à peine chargées de sels calcaires et magnésiens. Là, ce sont des travertins nouveaux qui n'ont pas la même composition que ceux sur lesquels ils sont superposés, ou bien encore dans l'intérieur desquels sont renfermées des concrétions de nature différente. Dans un dépôt compacte et très-ancien de l'eau du puits carré, à Vichy, M. Bouquet a trouvé des zones d'une épaisseur d'à peu près 5 millimètres et d'une nature sensiblement différente de la masse qui l'enveloppait, aussi ce chimiste n'hésite-t-il pas à admettre que l'eau de cette source avait autrefois une composition autre que celle qu'elle possède aujourd'hui.

Les écrits des auteurs anciens signalent souvent des sources minérales qui ne sont aujourd'hui que des sources d'eau douce : nous citerons à cet égard l'eau de Bardon, à Moulins (Allier.)

Voyons maintenant les causes qui ont pu conduire à ce résultat.

Les géologues ont admis, en premier lieu, qu'à la suite des tremblements de terre, les canaux naturels servant à conduire les eaux à la surface du sol ont pu se fermer, tandis que des crevasses se sont produites et ont ouvert des voies nouvelles aux eaux souterraines, suivant les lois de l'hydrostatique. En parcourant ainsi de nouvelles routes, les eaux ont dû nécessairement se débarrasser ou se charger de substances minérales que l'analyse n'avait pu constater autrefois, du moins en même quantité.

Mais telle n'a pas été toujours la cause dominante du changement de composition des eaux minérales. Sans invoquer l'influence des tremblements de terre, il a pu se faire, qu'à la suite de la précipitation de quelques-uns de leurs sels, les eaux aient vu leurs canaux s'obstruer au point d'arrêter presque complétement le jaillissement. Tel est le cas de la plupart des sources de Vichy, qui perdent peu à peu de leur débit avec le temps. En se faisant jour par d'autres voies, les eaux empruntent donc aux terrains qu'elles traversent, des principes sinon nouveaux, du moins différents quant à la quantité.

La cause qui modifie le plus souvent, et d'une manière quelquefois très-profonde, la composition des eaux minérales, et à laquelle le chimiste doit apporter toute son attention, réside dans l'intervention des sources d'eaux douces avoisinantes et

des eaux pluviales. Il est peu de stations hydro-minérales dans lesquelles on n'ait l'occasion de constater des mélanges de cette espèce. Outre que ces eaux étrangères atténuent d'autant le degré de minéralisation, elles changent complétement la nature des eaux minérales qu'elles rencontrent dans les couches peu profondes de la terre.

Les autres causes, que nous considérons comme plus secondaires ou moins importantes, proviennent du débit de la source, de la nature de l'eau et enfin des saisons.

On peut admettre, en principe, que toute source qui possède un grand débit a moins de chance de fournir de l'eau modifiée dans sa constitution que celle qui coule seulement à l'état de filet. Lorsque l'eau s'écoule en grande masse, son contact avec les couches intérieures du globe est moins prolongé, et si elle ne perd pas une partie des principes qui la minéralisent, elle n'en acquiert pas davantage. Tous les chimistes savent que les filets d'eau qui sourdent près des sources principales ont rarement la même composition que l'eau de ces dernières : tel est le cas des sources qui contiennent des traces d'hydrogène sulfuré, et qui sont situées dans le voisinage d'eaux bicarbonatées ou chlorurées dont l'écoulement est plus fort.

Une eau minérale subira des modifications d'autant plus profondes dans sa composition, qu'elle sera de nature plus altérable. C'est ce qui explique pourquoi les eaux chlorurées éprouvent moins de changements que les eaux sulfurées ou celles à base de bicarbonates terreux. En absorbant l'oxygène de l'air à des profondeurs variables, certains éléments se dissocient ou bien se convertissent en d'autres substances. Les eaux sulfurées, par exemple, donnent naissance à du soufre, à des hyposulfites, à des sulfites et même à des sulfates. Sous l'influence de la diminution de pression, les bicarbonates de chaux et de fer se décomposent et donnent lieu à des concrétions qui finissent à la longue par intercepter le passage de l'eau : il semblerait même que ces décompositions partielles sont nécessaires à l'emploi médical de certaines d'entre elles; nous avons dit précédemment que l'eau ferrugineuse de Passy est abandonnée pendant quelque temps à l'air dans des bassins disposés *ad hoc,* afin de la priver d'une certaine partie du fer dont elle est très-notablement chargée.

Les couches superficielles du globe subissant, à des profondeurs en rapport avec la nature du terrain, toutes les intempéries des saisons, l'élévation ou l'abaissement de la température, au moment où l'eau arrive à son griffon, peut donc avoir pour effet de hâter ou de retarder la décomposition de quelques-uns des sels dissous.

La pression atmosphérique et la direction des vents ont, à n'en pas douter, une influence sensible sur la composition chimique ou au moins sur le débit des sources minérales. On a très souvent observé, par exemple, que lorsque le baromètre descendait, les sources très chargées d'acide carbonique étaient le siége de dégagements plus tumultueux, et tout porte à croire que la composition de l'eau s'en ressentait. MM. Jules François et Batillat ont constaté, par de nombreuses expériences, que la source du parc, à Vichy, avait un débit qui variait en sens inverse du dégagement de l'acide carbonique suivant les oscillations du baromètre; ils ont encore signalé que l'augmentation était, toutes choses égales d'ailleurs, plus sensible par les vents du Nord et du Nord-Est : et plus réduite par les vents du Sud-Est, Sud et Sud-Est, par un temps serein, le régime de la source était plus réglé, les intermittences, le débit de l'eau et le dégagement du gaz plus réguliers que par un temps couvert.

Les eaux sulfurées ne subissent pas moins que les eaux minérales bicarbonatées l'influence de la pression ambiante et de la direction des vents; voici les conclusions des observations faites par MM. Jules François et Filhol sur les eaux de Bagnères de Luchon [1].

1° Dans les variations et les oscillations régulières, non tourmentées du baromètre, le titre sulfhydrométrique varie dans le sens de la pression. Les oscillations du titre sulfhydrométrique sont consécutives de celles du baromètre.

2° Les vents du Nord, Nord-Est et Est élèvent le titre. Ceux du Sud-Est, Sud, Sud-Ouest et Ouest l'abaissent. Ce dernier effet est également produit par les bourrasques et les ouragans, qui, dans les Pyrénées du moins, concordent le plus souvent avec les minima de la période barométrique diurne; un temps ora-

1. *Dictionnaire des eaux minérales et d'hydrologie médicale.* 1860, t. II, p. 577.

geux déprime également le titre sulfhydrométrique ; quelquefois fait blanchir l'eau (Luchon, Allevard).

3° Un ciel serein élève le titre, qui s'abaisse par un ciel nuageux ; par l'apparition d'un brouillard, l'effet sur le titre est consécutif; il se manifeste environ une heure à une heure un quart après la cause, et atteint rapidement son maximum qui, pour certaines sources (Bayen, la Reine), s'élève jusqu'à 12 à 15 pour cent du titre le plus élevé.

4° Les sources les plus élevées de température, celles qui sont les plus altérables au contact de l'air, toutes circonstances de température égales d'ailleurs, sont aussi celles qui éprouvent le plus rapidement et de la manière la plus marquée l'effet des phénomènes extérieurs.

Des observation faites à Allevard, à Cauterets et aux Eaux-Bonnes ont corroboré ces résultats : nous verrons en parlant de l'embouteillage des eaux minérales sulfureuses le parti que MM. Jules François et Filhol en ont tiré.

Mais hâtons-nous de dire que si la composition chimique d'une eau minérale n'est pas absolument invariable, cependant ces variations sont si peu importantes que le plus ordinairement l'analyse chimique est impuissante à les reconnaître, et que l'art médical doit peu s'en préoccuper. On peut appliquer à toutes les eaux minérales ce que M. Bouquet [1] dit des eaux de Vichy : Cette permanence ne peut pas être éternelle : intimement liée à l'existence des phénomènes qui en sont les causes premières, elle doit varier avec leur intensité. On doit donc s'attendre à voir dans l'avenir la température et la minéralisation des sources de Vichy décroître lentement, mais sans prétendre savoir ici l'époque à laquelle elles cesseront de jaillir, ou ne donneront plus que des eaux douces, on peut hardiment affirmer que de pareils changements exigeront une suite de siècles comparable aux époques géologiques, et que par conséquent des milliers d'années s'écouleront encore avant que des modifications profondes ou même des changements appréciables se manifestent dans la composition chimique.....

Les eaux douces de sources ne sont pas moins sujettes que les eaux minérales à toutes les variations de composition dont

1. Loc. cit.

nous venons de faire connaître les causes probables; mais comme elles contiennent moins de principes minéraux en dissolution, il en résulte que ces changements sont encore plus difficiles à apprécier.

# CHAPITRE VI

## ACTION DE LA CHALEUR SUR LES EAUX MINÉRALES

### § Ier. — Échauffement artificiel des eaux minérales froides et tempérées.

Jusqu'ici nous avons raisonné dans l'hypothèse que les eaux minérales thermales possédaient une température naturellement convenable pour leur emploi. Mais beaucoup d'entre elles sont ou trop, ou pas assez chaudes, pour être administrées en bains, en douches, etc. C'est afin de les approprier à ces différents usages qu'on a imaginé de les échauffer artificiellement ou bien de les refroidir. Voyons d'abord les moyens de leur communiquer le calorique qui leur manque.

Le mode de caléfaction à appliquer aux eaux minérales froides ou tempérées est l'un de ceux qui doit le plus intéresser le chimiste et le médecin; car du système qu'on emploie dépendent en partie les propriétés thérapeutiques. Pratiqué avec intelligence, l'échauffement n'a pas une influence très-grande sur la valeur thérapeutique de ces agents médicamenteux; mais exécuté sans raisonnement, et le plus souvent en vue de l'économie, on peut décomposer les eaux minérales au point de ne plus les reconnaître.

Toutes les eaux minérales, froides et tempérées, appartenant aux quatre classes que nous avons fait connaître, ne peuvent être échauffées de la même manière, par la raison que leurs principes constituants ne jouissent pas tous de la même stabilité. Si la plupart de celles rangées parmi les eaux chlorurées sodiques sont susceptibles d'être amenées artificiellement et sans trop de perturbation dans la nature intime de leurs sels à une température supérieure à celle qu'elles possèdent lors-

qu'elles sourdent du sol, il en est d'autres qui ne peuvent subir une élévation même de quelques degrés, au contact de l'air, sans se décomposer en partie. De ce nombre sont les eaux bicarbonatées sodiques et calciques, et les eaux sulfurées à base de sulfure de sodium ou de calcium.

La chaleur artificielle dégage des eaux bicarbonatées une grande quantité d'acide carbonique ; il se produit des carbonnates de chaux et de magnésie et du sulfate de chaux qui se précipitent.

L'altération que subissent, par ce moyen, les eaux sulfurées est non moins profonde : sous l'influence d'une température même modérée, elles absorbent rapidement l'oxygène de l'air, elles dégagent de l'acide sulfhydrique en même temps qu'il se forme des hyposulfites , des sulfites et qu'elles déposent du soufre.

On emploie pour échauffer les eaux minérales plusieurs moyens, mais surtout les suivants :

On établit près des piscines ou des réservoirs d'eau minérale une ou plusieurs chaudières en cuivre ou en fonte que l'on remplit à l'aide d'un corps de pompe ; puis on chauffe jusqu'à 50, 60, 80 et même 100 degrés centésimaux, suivant la température normale de l'eau, le degré de chaleur qu'on veut obtenir, et enfin l'importance de l'établissement. Cette eau minérale très-chaude se rend par des conduits munis de robinets, dans les piscines ou les baignoires contenant l'eau minérale, telle qu'elle jaillit de son griffon. On amène ainsi cette dernière à un degré déterminé à l'avance.

Ce procédé est de tous le moins rationnel parce qu'ayant subi l'action d'une température élevée, la portion de l'eau minérale qui sert à réchauffer l'autre est entièrement décomposée : beaucoup de sels se sont précipités, aussi y trouve-t-on à peine les principes qui rappellent la nature de l'eau.

Le second moyen se pratique en plaçant dans de très-grands réservoirs remplis d'eau minérale froide un serpentin en métal, dans lequel on fait circuler de la vapeur d'eau produite dans une chaudière disposée *ad hoc*. L'eau du réservoir est brassée à plusieurs reprises, et lorsqu'elle est à un degré de chaleur uniforme, on la distribue, à l'aide de conduits ou de robinets, dans les cabinets de bains ou de douches.

Nous allons indiquer, d'après le docteur Nivet [1], le moyen le plus simple et le moins dispendieux pour élever la température des sources acidules froides ou tempérées.

M. Nivet commence d'abord par faire observer que l'eau minérale ne doit pas être chauffée au delà de 60° centésimaux. A cette température, et en la coupant avec de l'eau minérale ordinaire, suivant le degré que l'on veut obtenir, l'eau thermale possède toutes les propriétés qu'on est en droit d'en attendre.

L'appareil qu'il propose se compose :

1° D'un générateur muni de soupapes de sûreté et de deux tuyaux en métal que l'on peut fermer à volonté à l'aide de deux robinets; le premier sert à réchauffer le liquide minéral; le second, à alimenter les bains de vapeur que l'on établit ordinairement dans les thermes dont le matériel est bien entendu;

2° D'une vaste cuve en bois dur, exactement fermée à ses extrémités, et ressemblant aux grands tonneaux désignés par les viticulteurs sous le nom de *foudres*. Cette cuve est remplie aux deux tiers ou aux trois quarts, afin que les gaz accumulés au-dessus du liquide facilitent son écoulement; une soupape chargée d'un poids permet de modérer à volonté le degré de pression qu'il est nécessaire d'exercer.

3° Plusieurs tubes en fonte traversent la partie inférieure de la cuve, et la vapeur qui s'en échappe sert à réchauffer de l'eau douce placée à part. Avec cette eau douce, on peut mitiger les bains quand les médecins le jugent nécessaire.

4° Des tubes séparés apportent aux baignoires l'eau minérale et l'eau douce échauffées et l'eau minérale naturelle; des robinets servent à régler la quantité de chacun des liquides qui doit couler pendant toute la durée du bain, afin que la température et l'activité de l'eau minérale soient toujours les mêmes.

Chimiquement parlant, et quels que soient les soins apportés dans la caléfaction des eaux minérales, toujours celles-ci sont sensiblement modifiées dans leur constitution et dans leurs

1. Nivet. *Etudes sur les eaux minérales de l'Auvergne et du Bourbonnais.* Clermont, 1850, in-8°, p. 87.

propriétés physiques. Les sels, cela n'est pas douteux, ont subi des arrangements divers et bien différents de ceux qui existaient dans l'origine; ensuite, au lieu d'être généralement limpides, les eaux possèdent une teinte opaline tout à fait en rapport avec la stabilité de leurs principes constitutifs, et ces effets ont lieu principalement avec les eaux sulfurées, ainsi qu'il est permis de le prévoir.

Voici pour ces dernières la disposition que MM. Leconte et de Puisaye proposent [1]. Afin de soustraire l'eau sulfurée d'Enghien au contact de l'air froid ou chaud, depuis le moment où elle sort du sein de la terre, jusqu'à celui où elle arrive dans les baignoires, MM. Leconte et de Puisaye ont pensé qu'il serait convenable de placer, à la surface de l'eau, un couvercle de bois présentant la forme de la source ou du trop-plein. Ce couvercle muni de rebords de 6 à 8 centimètres et renversé dans l'eau ferait l'office d'une cloche qui s'opposerait entièrement à l'introduction de l'oxygène de l'air. On pourrait établir ces appareils non-seulement sur la source, mais encore dans les cuves servant de réservoir et dans celles qui servent au chauffage de l'eau. Voilà pour l'action de l'oxygène de l'air.

Maintenant, pour amener l'eau minérale à la température normale des bains, ces auteurs donnent le conseil, au lieu de faire chauffer l'eau minérale elle-même, d'élever de l'eau douce jusqu'à 100° à peu près, puis de la faire parvenir par la partie inférieure dans l'eau sulfurée froide contenue dans la baignoire. Par ce moyen on diminue, il est vrai, la richesse de l'eau minérale de toute la quantité d'eau douce ajoutée, puisqu'il faut, d'après les expériences de MM. Leconte et de Puisaye, 166 centimètres cubes d'eau bouillante pour amener 500 centimètres cubes d'eau minérale froide à la température normale d'un bain, c'est-à-dire 35°, mais le principe sulfureux ne subit aucune altération.

1. Leconte et Puisaye. *Des eaux d'Enghien au point de vue chimique et médical*. Paris, 1853.

# CHAPITRE VII

## VAPEUR D'EAU MINÉRALE

Les eaux minérales, comme les eaux douces, donnent lieu, après leur évaporation dans l'atmosphère, à de l'eau vésiculaire ou brouillards : ainsi, toutes les fois que le temps est calme et la température ambiante froide, on voit, avant le lever du soleil, des brouillards épais recouvrir à une certaine hauteur les bassins et les sources d'eau thermale exposés à l'air libre. Ces brouillards, qui se sont formés le soir et pendant la nuit, se dissipent, comme ceux des rivières et des fleuves, dès que les rayons solaires apparaissent. Ils sont d'autant plus épais qu'ils sont plus garantis des courants aériens par les montagnes; que les eaux minérales sont plus chaudes; et que l'atmosphère est plus froide. Voilà pour le point de vue météorologique.

En thérapeutique, on confond sous le nom de vapeur hydro-minérale l'eau qui se dégage dans un espace confiné des sources exclusivement thermales, ou bien de l'eau qui, étant à une température basse, est échauffée artificiellement.

Si on considère que les eaux atmosphériques tant liquides que vésiculaires et en vapeur contiennent des principes minéraux provenant du sol, on est en droit de conclure que, la température et les courants ascendants des gaz dissous et libres aidant, les vapeurs spontanées d'eaux minérales doivent renfermer également des traces de principes fixes.

Théoriquement, et nous pouvons même dire pratiquement, puisque plusieurs expériences viennent le prouver, nous admettrons donc que les vapeurs dégagées des sources froides et thermales sont assez souvent chargées, non par volatilisation, mais par entraînement, de certaines matières fixes dont la nature et la quantité varient avec les eaux qui leur ont donné naissance. Comme la vapeur hydro-minérale et spontanée des sources tempérées a été bien moins étudiée que celle des eaux thermales ou rendues telles par l'action de la chaleur artifi-

cielle, c'est seulement de cette dernière que nous allons nous entretenir ici.

Les vapeurs sont de deux genres : tantôt elles sont produites spontanément par les eaux abandonnées à leur température native, ce sont les vapeurs *spontanées*, auxquelles on donne encore le nom de *buée;* tantôt elles sont le résultat de l'ébullition de l'eau et sous une pression quelconque, ce sont les vapeurs *forcées*. M. Jules François [1] admet encore comme variétés :

1° Les vapeurs obtenues par l'action sur un bassin ou sur un hypocauste d'eau minérale, de tubes plongeurs ou barboteurs injectant de la vapeur forcée : ce sont les vapeurs par *barbotage;*

2° Celles que l'on obtient en recevant l'eau minérale douce d'une chute naturelle ou artificielle par l'appareil de ventilation connu sous le nom de *trompe :* telles sont les vapeurs *spontanées exaltées;*

3° Celles qui se produisent si l'on maintient artificiellement le bassin d'eau minérale à une température constante et suffisante pour déterminer une évaporation active : ainsi seraient les chaudières des salines; ce sont les *vapeurs d'évaporation active;*

4° Celles que l'on obtient en faisant tomber l'eau minérale en petite quantité sur une plaque, sur une lentille métallique ou sur une pierre fortement chauffée : telles sont les *vapeurs précipitées.*

On conçoit d'après cela que les vapeurs spontanées doivent différer très-notablement des vapeurs forcées et des autres.

### § Ier. — Vapeurs spontanées.

Dans celles-ci on retrouve principalement les gaz dissous, entraînés, comme l'azote et l'oxygène, ou bien résultant de la décomposition de certains sels peu stables, l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique. Mais l'analyse décèle aussi certains principes minéraux sur la nature intime desquels on est peu fixé encore, et même des produits organiques.

1. J. François. *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris.* 1854, t. I, p. 124.

Les eaux bicarbonatées donnent lieu à des vapeurs dans lesquelles on constate la présence d'une notable quantité d'acide carbonique, et dans les eaux sulfurées, de l'acide sulfhydrique. Le premier de ces gaz se retrouve tel quel dans les vapeurs; aussi rougissent-elles sensiblement le papier de tournesol. Mais le second, par suite de la décomposition qu'il subit au contact de l'air, donne du soufre qui se précipite, et de l'acide sulfurique. Les galeries du bain de César, à Cauterets, sont tapissées de soufre dû à la décomposition de l'acide sulfhydrique par l'action des corps poreux des parois mêmes de cette enceinte (Reveil). A Aix, en Savoie, les serrures, les boutons de cuivre, les barres de fer, sont profondément altérés par l'acide sulfurique fourni aux dépens de l'acide sulfhydrique. Il en est de même des rideaux de fenêtre, comme brûlés par l'action du même acide (M. Dumas).

Les vapeurs spontanées, avons-nous dit, contiennent des sels fixes. A cet égard il est important de tenir compte du lieu où elles se sont produites. Loin des griffons ou des réservoirs des eaux minérales thermales, les vapeurs peuvent très-bien ne renfermer que du gaz sans traces, du moins appréciables à l'analyse, de matières salines. Mais si la vapeur s'est condensée dans un espace confiné, et à une petite distance du point d'émergence de l'eau, elle contient des matières minérales fixes et organiques plutôt entraînées que volatilisées. La vapeur condensée dans la salle du puits de César, à Néris, qui se trouve précisément dans cette circonstance, nous a indiqué les résultats suivants [1].

C'est un liquide parfaitement incolore, d'une saveur fade, qui colore en rouge, mais très-faiblement, le papier de tournesol bleu. Le nitrate acide d'argent y produit un louche à peine visible, et le chlorure de baryum y est sans action. L'eau de chaux le blanchit d'une manière sensible. Évaporé avec précaution jusqu'à siccité dans un vase de platine, il a donné un résidu brunâtre, très-minime, que nous avons reconnu être constitué par de la matière organique et des traces de chlorure de sodium. La vapeur condensée mise en ébullition avec de la

1. Lefort. *Annales de la société d'hydrologie médicale de Paris*. 1857, t. IV, p. 347.

potasse caustique a fourni à la fin une matière brunâtre qui ne laissait aucun doute sur la présence d'une matière organique azotée. Cette eau, comme du reste presque toutes celles distillées avec des matières organiques, donne lieu, lorsqu'on la conserve pendant plusieurs mois dans des vases fermés, à des substances blanches de nature confervoïde. On remarque alors que l'eau qui, peu de temps après la condensation, rougissait faiblement le papier bleu de tournesol par l'acide carbonique, devient par la suite neutre au papier réactif. Le gaz carbonique, en se décomposant, a sans nul doute servi à la première organisation de la matière organique.

Enfin quelques vapeurs contiennent des produits de décomposition des matières organiques enfermées dans la terre. D'après le docteur Auphan, les eaux sulfurées d'Euzet (Gard) émettent des vapeurs bitumineuses. M. Beaude a vu aux bains de Borcette (Prusse), dans un caveau en maçonnerie, des filaments, espèce d'efflorescence qu'il attribue aux matières salines déposées par les vapeurs.

La matière organique des eaux minérales accompagne souvent, pour ne pas dire toujours, les vapeurs spontanées et forcées, et elle porte avec elle les principes d'une organisation ultérieure : sur les murs, sur les fenêtres, enfin sur tous les endroits exposés aux rayons lumineux et solaires et où la matière organique a pu se condenser, on voit, avec le temps, se développer des conferves de l'aspect le plus varié et dont l'origine ne peut être attribuée qu'à la vapeur elle-même.

### § II. — Vapeurs forcées.

Si les vapeurs spontanées peuvent contenir non-seulement des gaz, mais encore des matières fixes et organiques, à plus forte raison les vapeurs forcées en seront-elles chargées, et cela en quantité plus considérable.

C'est surtout dans les vapeurs forcées que les matières sont entraînées mécaniquement, et cela se conçoit, puisque l'eau minérale, soumise à une ébullition dans des chaudières closes, subit d'abord une pression plus ou moins forte, et une température élevée. La vapeur qui se rend de ces appareils dans les étuves et les salles d'aspiration et d'inhalation, entraîne avec

elle sinon la totalité, du moins plusieurs des principes fixes combinés d'une manière sans doute très différente de ceux dissous primitivement dans l'eau. MM. O. Henry et Lhéritier [1], qui ont analysé l'eau de condensation des étuves de Plombières, ont trouvé qu'elle était limpide, inodore et sans saveur; le papier rouge de tournesol était ramené au bleu lentement, et plus promptement avec celle qui avait été préalablement concentrée.

Avec le nitrate d'argent, cette eau se troublait, et le précipité était soluble dans l'acide nitrique;

Avec le tannin : flocons légers;

Avec le sublimé corrosif : flocons plus légers encore;

Avec le chlorure d'or : réduction très-lente;

Avec le chlorure de baryum : rien.

Concentrée aux deux tiers, la vapeur condensée de Plombières a donné des filaments lanugineux qui, examinés au microscope, rappelaient l'organisation des conferves (ces filaments brûlés ont abandonné un dépôt de silice). Plus concentrée encore, cette eau. placée sur une lame de cuivre et sur le champ du microscope a laissé apercevoir, après son évaporation complète à l'air, des cristaux en forme de feuilles de fougère que MM. Henry et Lhéritier ont considéré comme un sel ammoniacal.

Le produit de l'évaporation jusqu'à siccité a donné un résidu blanc, salin, très-alcalin, bleuissant fortement le papier bleu de tournesol. Ce résidu a dégagé avec l'acide sulfurique de l'acide carbonique, et par la potasse caustique, de l'ammoniaque. Une solution de nitrate acide d'argent, exposée dans l'atmosphère d'une étuve à Plombières a donné des traces non douteuses de chlorure d'argent.

M. Nivet a étudié avec beaucoup de soin les vapeurs émises par l'eau minérale et thermale de Royat. Dans cette station, la salle d'aspiration était alimentée par de la vapeur d'eau minérale dégagée d'une chaudière avec une pression de deux ou trois atmosphères. A son entrée dans la salle, la vapeur marquait 75 à 80° C. Pour la condenser, M. Nivet s'est servi : 1° d'un tube conducteur se dirigeant de bas en haut; 2° d'un

1. *Annales de la Société d'hydrologie*. Paris, 1854. t. I, p. 129.

tambour en métal destiné à retenir l'eau minérale entraînée mécaniquement; 3° d'un tube en cuivre se détachant des parois latérales du tambour et se rendant dans un ballon de verre entouré d'eau froide. M. Nivet a pu de la sorte recueillir deux litres d'eau provenant de 3,396 litres environ de vapeur d'eau minérale et d'air atmosphérique. Ce volume d'eau, évaporé à une douce chaleur jusqu'à siccité, n'a laissé qu'un résidu rougeâtre pesant 5 centigrammes, et dans lequel il a pu reconnaître la présence de l'acide carbonique combiné, de la soude, de l'acide sulfurique, du fer et de la matière organique.

A Royat, comme dans toutes les stations thermales, les embrasures des fenêtres de la salle d'aspiration sont tapissées de conferves déposées par la vapeur hydro-minérale à l'état embryonnaire et qui se sont développées ensuite.

Thenard, de son côté, analysant les vapeurs forcées des eaux thermales du Mont Dore a reconnu l'existence de matières salines et de l'arsenic, que l'on constate dans l'eau elle-même. Cet illustre savant attribue les matières fixes dans les vapeurs à l'ébullition tumultueuse et prolongée que l'on fait subir à l'eau minérale.

Un grand nombre de faits viennent confirmer l'opinion de Thenard : ainsi, pour n'en citer que quelques-uns, nous dirons que dans toutes les salines où l'on évapore, à la température de l'ébullition, les dissolutions de sel gemme, les murailles, les tuyaux d'appel, les embrasures des portes, sont tapissés d'une couche mince de chlorure de sodium. A Vichy, où l'on concentre sur une grande échelle les eaux des différentes sources, afin d'en retirer les sels fixes, comme dans les salines de la Meurthe, l'eau de condensation est toujours notablement chargée de principes minéraux, entre autres de chlorure de sodium; les murs, les planchers et tous les objets qui avoisinent les chaudières d'évaporation sont imprégnés de sels entraînés pendant l'ébullition. L'eau de Salies (Basses-Pyrénées) qui ne renferme pas moins de 230 grammes de principes minéraux par titre en abandonne plus de 20 grammes à l'air libre pendant la production de sa vapeur.

Les vapeurs sont si bien reconnues contenir des principes minéraux qu'en remontant à une époque déjà très-éloignée de nous, on faisait respirer les émanations volcaniques du Vésuve;

les vapeurs aqueuses des grottes et des puits d'eau minérale; à Kissingen, les malades aspirent les gaz et la vapeur qui se dégagent des chaudières en ébullition.

Enfin, d'après quelques chimistes, l'iode à l'état de combinaison ferait *toujours* partie des vapeurs hydro-minérales.

On le voit par ce qui précède, la composition des vapeurs forcées est extrêmement variable, et sans doute lorsqu'elles seront mieux connues, parviendra-t-on à expliquer les heureux résultats qu'on en retire dans la thérapeutique hydro-minérale. Mais le praticien ne doit jamais ignorer, qu'à moins de circonstances exceptionnelles, les principes fixes y sont toujours en proportions extrêmement minimes, par rapport aux gaz ordinaires, et enfin à la vapeur aqueuse elle-même; il est néanmoins digne de remarque que toujours on y découvre la matière organique des sources, sur les propriétés de laquelle on ne s'est peut-être pas assez appesanti. Lorsqu'on voit, par exemple, des eaux thermales à peine minéralisées, mais chargées d'une proportion notable de matière organique, avoir cependant soit en bains, soit en vapeur, une action aussi marquée que celles de Néris et de Bourbon-l'Archambault, on est en droit de se demander si la matière organique dissoute et vaporisée, ne joue pas un rôle important. C'est là une question que nous soumettons à l'attention des thérapeutistes.

Si, dans les vapeurs hydro-minérales, les sels fixes ne sont qu'en proportion infinitésimale, il en est autrement des gaz primitivement à l'état de liberté ou provenant de la décomposition de certains sels, comme les bicarbonates et les sulfures alcalins et terreux. Toujours ces vapeurs contiennent des quantités notables d'acide carbonique et d'acide sulfhydrique, dont la médecine tire habilement parti pour les affections des voies respiratoires. Tels sont les bains de gaz carbonique, dont l'usage mériterait peut-être de se généraliser, et les inhalations de vapeurs sulfurées, comme à Amélie-les-Bains, au Vernet, à Allevard, et à Bagnères de Luchon.

# CHAPITRE VIII

## ACTION DU FROID SUR LES EAUX MINÉRALES

### § Ier. — Refroidissement des eaux thermales.

En général pour faire refroidir les eaux thermales qui sont à une température très-élevée, on les expose pendant quelque temps à l'air dans de vastes réservoirs ou bassins dits de *réfrigération*. On sait que certaines d'entre elles donnent naissance à des conferves.

En raison même de la nature de leurs principes constituants, de leur température normale et surtout de la masse que l'on accumule ainsi, ces eaux s'altèrent généralement peu. Une étude attentive des eaux de Néris [1] nous a montré, par exemple, que l'eau d'un bain, qui avait été préalablement exposée dans les bassins de réfrigération, avait une composition à peu près identique à celle de l'eau prise à sa source. Mais, avons-nous dit, ce résultat n'a pas lieu de surprendre lorsqu'on sait que l'eau minérale et thermale de Néris est très-peu minéralisée, que son refroidissement n'opère la précipitation que de quelques principes peu volumineux comparés à la masse énorme du liquide, et enfin que les bicarbonates terreux, qui sont les sels les plus facilement altérables, y entrent seulement pour quelques centigrammes par litre. On doit toutefois faire une exception pour l'iode, que, malgré un soin tout particulier, nous n'avons pu retrouver dans l'eau d'un bain, alors que l'eau prise à son point d'émergence en renfermait des traces non douteuses. Les conferves sont, cela est certain, les seules matières qui ont pu soustraire ce métalloïde à l'eau, de la même manière que les plantes qui végètent dans le fond de la mer s'approprient l'iode que leur apportent les eaux des rivières et des fleuves.

Le refroidissement des eaux thermales, pour l'usage des

1. *Etudes chimiques sur les eaux minérales et thermales de Néris*. (*Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, t. IV, 1857, p. 366).

bains, ne se faisant dans les bassins exposés à l'air libre qu'avec une extrême lenteur, on peut appliquer avec avantage le système mis autrefois en pratique à Néris. Dans cette station, pour refroidir l'eau qui marque dans le puits principal 52°, on avait construit, le long des bassins de réfrigération, un appareil consistant en deux tuyaux très-longs, contenus l'un dans l'autre et dans chacun desquels coulaient en sens contraire, savoir : de l'eau commune dans l'extérieur, et de l'eau minérale dans l'intérieur. De Falvart-Montluc, sous l'administration duquel ce mode de réfrigération a été établi, a vu que de l'eau thermale entrée dans les tuyaux à 52° en était sortie à 38°. Ce système présentait en outre l'avantage de permettre à l'eau de se refroidir sans le contact de l'air, et de plus, il lui laissait sans altération aucune la matière organique telle qu'elle était entraînée par l'eau.

Mais c'est surtout pour les eaux sulfurées qu'on a besoin de laisser refroidir avant de les distribuer dans les baignoires, qu'il est important d'éviter l'action de l'air ambiant. M. Filhol [1], de concert avec MM. François et Chambert. conseille de faire communiquer la partie supérieure du réservoir avec un gazomètre. Lorsque le réservoir est entièrement rempli d'air et clos de toutes parts, on y fait arriver l'eau minérale par la partie inférieure. De cette manière, l'air se trouve repoussé sous le gazomètre par l'élévation de niveau du liquide dans le réservoir; il rentre dans ce dernier quand le niveau de l'eau s'abaisse, il est vrai, mais il n'y a que la partie supérieure du liquide qui soit en contact avec l'air ; or, dès que celui-ci s'est dépouillé de son oxygène, il ne reste plus dans le gazomètre que de l'azote, dont l'action sur le principe sulfureux est nulle. M. Filhol rappelle que ce mode de conservation, appliqué aux eaux de Labassère, a donné le résultat le plus satisfaisant.

### § II. — Congélation des eaux minérales.

Il y a un certain nombre d'années, on a imaginé de concentrer, par la congélation partielle, les eaux minérales jusqu'à un certain degré de leur volume, afin de diminuer les frais de transport, ou de faire servir les résidus de cette congélation à des préparations médicinales particulières.

1. Filhol, *Eaux minérales des Pyrénées*, p. 217.

M. O. Henry père, qui s'est plus particulièrement livré à ce genre d'expérience, a constaté qu'au moyen de la congélation produite par l'appareil Carré, les eaux minérales chlorurées, sulfatées, sulfurées, bicarbonatées et ferrugineuses, pouvaient être ramenées au 1/8, 1/10, 1/15 et même au 1/20 de leur volume sans subir d'altération appréciable; ainsi, il ne se dégage aucun gaz, et la tranparence de la glace, aussi bien que de l'eau-mère, indique que les sels n'ont pas été modifiés dans leur constitution primitive. La glace retient seulement une très-petite quantité d'eau minérale emprisonnée dans les couches des glaçons; quant à l'eau-mère, ajoute M. O. Henry, elle représente toute la richesse minérale de l'eau avant la concentration.

Malgré les brevets qui ont été pris pour effectuer ce genre d'opération dans des conditions avantageuses, et malgré les tentatives nombreuses qui ont été faites pour introduire dans la thérapeutique ces agents médicamenteux, nous ne croyons pas ces *essences* d'eaux minérales susceptibles d'applications parce qu'elles n'ont jamais une composition constante. D'autre part, M. O. Henry semble admettre que la congélation de l'eau ne modifie pas l'arrangement moléculaire des sels qui y sont dissous, c'est là un avis que nous ne partageons pas. Il nous suffira de citer pour cela les expériences de M. Balard sur l'extraction du sulfate de soude de l'eau de la mer. Tout le monde sait aujourd'hui que lorsque l'eau de mer est exposée à une basse température elle fournit du sulfate de soude par la double décomposition du sulfate de magnésie et du chlorure de sodium qui existent normalement en grande quantité dans ce liquide.

# CHAPITRE IX

## EXPLOITATION DES EAUX MINÉRALES

### § Ier. — Captage des sources minérales.

Toutes les eaux minérales ne tarderaient pas à subir des modifications profondes dans leurs propriétés physiques et chimiques, si on ne prenait le soin de les isoler d'une manière

complète des eaux douces avoisinantes. Cette opération, la plus indispensable pour maintenir les eaux dans toute leur intégrité, et à laquelle on a donné le nom de *captage*, s'exécute ordinairement au moyen de murs de maçonnerie, enduits intérieurement de ciment, et quelquefois de morceaux de bois disposés en cercle. On conçoit que, dans le premier cas, les sources ceintes de toutes parts, et à une grande profondeur, reçoivent difficilement les eaux douces souterraines. Cependant, nous devons le dire, les ingénieurs auxquels incombe cette tâche trouvent des difficultés si grandes que, malgré leurs efforts, ils ne peuvent parfois empêcher une certaine portion d'eau douce d'y pénétrer, surtout si à côté se rencontrent d'autres sources minérales. Ainsi, il n'est pas rare de voir, comme nous l'avons déjà dit, une source située dans le voisinage d'une ou de plusieurs autres, augmenter ou diminuer de volume, suivant qu'on élève ou qu'on abaisse le niveau des autres en les vidant ou en les laissant se remplir : cela se comprend lorsqu'on sait que la plupart des sources d'une même station communiquent entre elles dans un certain rayon, par leurs canaux naturels.

Les captages en bois sont de tous les plus mauvais, en ce que les planches ou madriers employés à cet usage pourrissent assez rapidement, puis, en ce qu'il est moins facile de les cimenter. Nous devons toutefois faire une exception pour certains bois, qui, enfouis depuis des siècles dans le sol et en contact perpétuel avec les eaux, se sont conservés parfaitement intacts. A Neyrac (Ardèche), par exemple, les sources des Lépreux et des Bains ont été captées, par les Romains, avec du bois de chêne vert faisant corps avec la maçonnerie, et qui a parfaitement résisté à l'action de l'air et de l'eau.

Beaucoup de sources minérales froides n'ont pour captage qu'un tonneau enfoncé dans le sol à une profondeur de un mètre à un mètre et demi. C'est là, à notre avis, une pratique déplorable qui mérite vivement d'attirer l'attention des hommes spéciaux. Isolées dans de pareilles conditions, les eaux n'ont jamais une composition et une température constantes, parce qu'elles sont les premières à subir les intempéries des saisons. Placées, comme presque toutes les autres, à la base ou sur le versant des montagnes et des vallées, elles reçoivent d'une

manière incessante les eaux douces qui coulent, au-dessous ou au-dessus de la surface du sol, et cela en quantité d'autant plus grande que les pluies sont plus fréquentes et abondantes.

### § II. — Périmètre de protection.

Lorsque le captage des sources a été fait d'une manière régulière, et que les eaux minérales qui en sourdent ne sont pas incrustantes, leur durée est en quelque sorte illimitée : dans le cas contraire, l'art de l'ingénieur intervient afin de rendre aux sources leur cours normal en créant de nouveaux griffons. C'est ainsi qu'on a vu souvent plusieurs sources de la station de Vichy, couler d'abord très-abondamment, puis diminuer peu à peu de volume, et ne revenir à leur débit ordinaire que lorsqu'on eût pratiqué de nouvelles ouvertures dans la roche.

Le captage des sources peut être encore très-défavorablement influencé par suite des travaux de terrassements entrepris dans leur voisinage : c'est dans ce but que le 14 juillet 1854, est intervenue une loi spéciale, dite de *périmètre de protection*, par laquelle nul travail pouvant porter préjudice à une source minérale quelconque, déjà déclarée d'intérêt public, ne peut être entrepris sans l'avis de l'administration.

« Le périmètre de protection, dit M. Jules François [1], se délimite autour des sources à protéger, comme on le fait pour les concessions de mines, par une série de lignes marquées, par des points fixes, par des cours d'eau et par des crêtes. Ces limites forment, dans leur ensemble, un polygone fermé qui doit représenter ce que quelques hydrologues ont appelé la zone thermale, c'est-à-dire l'étendue superficielle ou sous-sol de laquelle des travaux d'approfondissement souterrain (sondages, puits et galeries de mines) pourraient provoquer sur le régime normal des eaux une atteinte souvent irrémédiable. »

Ajoutons encore que le périmètre de protection varie selon la position des sources par rapport au terrain qui les avoisine dans un rayon déterminé; il est évident que cette loi bien ap-

1. *Dictionnaire général des eaux minérales ou d'hydrologie médicale*, par MM. Durand Fardel, Lebret, Jules Lefort et avec la collaboration de M. Jules François. 1860, t. II, art. *Périmètre de protection*.

pliquée peut être éminemment profitable à la conservation des sources.

### § III. — Aménagement des eaux minérales.

Par aménagement on entend l'ensemble des dispositions qui servent directement ou indirectement à utiliser les eaux près ou loin de leur point d'émergence.

Lorsque la disposition des lieux le permet, il y a avantage à administrer les eaux minérales aux sources mêmes. Elles ont à leur griffon une manière d'être que la chimie n'explique pas toujours, mais que la pratique médicale apprécie très-bien : c'est pourquoi les bains des piscines au fond desquelles jaillissent les eaux thermales sont préférés généralement aux bains de baignoires.

### § IV. — Conduites des eaux.

Comme la place que les eaux minérales et thermales occupent sur le sol n'est pas partout favorable à leur exploitation, on les amène d'un point à un autre à l'aide de conduites et de tuyaux ou simplement de rigoles exposées à l'air libre en pierre, et en terre cuite, ou en fonte. Mais, pendant ce trajet, elles sont susceptibles de subir quelques modifications que l'analyste doit connaître. Voyons d'abord les altérations des eaux minérales froides.

Pour celles-ci, les conduites en terre cuite, revêtues d'un ciment très-lisse à l'intérieur, ou bien émaillées, sont les seules convenables : les tuyaux en fonte ou en plomb ont l'inconvénient de céder aux eaux des traces de métal, et de les altérer plus profondément. Les eaux sulfurées, par exemple, abandonnent une partie de leur soufre et entraînent quelquefois des parcelles de sulfure de fer ou de plomb. Le ciment ou l'émail doit être répandu très-uniformément; sans cela les eaux, pendant le mouvement imprimé à leurs molécules, déposent quelques sels peu stables. Les eaux bicarbonatées, très-chargées de bicarbonates de fer et terreux, sont surtout dans ce cas : du carbonate neutre de chaux, des oxydes de fer et de manganèse se précipitent et forment des incrustations ayant la

plus grande ressemblance avec les dépôts spontanés qui se produisent au contact de l'air sur le sol.

L'agitation des eaux minérales à l'air a encore pour résultat de faire absorber l'oxygène aux eaux sulfurées; il s'en précipite quelquefois du soufre, et en tous cas des composés oxygénés de ce métalloïde apparaissent (acides hyposulfureux et sulfureux), à mesure que l'acide sulfhydrique est détruit.

Afin d'éviter ces divers inconvénients, on a proposé tour à tour des conduites en verre épais et même en caoutchouc et en gutta-percha. Mais ces innovations, assez rationnelles en apparence, sont-elles applicables? Nous ne le pensons pas. Les tubes en verre, sous l'influence des variations de température, ne tarderaient pas à se briser. Quant aux tuyaux de caoutchouc et de gutta-percha, leur prix élevé, la facilité avec laquelle ils se déforment par les mouvements de terrain, et enfin leur altération dans un pareil milieu, ne permettraient pas de les utiliser avec avantage, et surtout avec économie.

Quelle est maintenant la distance qu'une eau minérale froide peut parcourir sans s'altérer?

En général, les eaux minérales, quelle que soit la longueur des conduites, abandonnent toujours quelques traces de leurs principes constituants à l'état insoluble, ou bien leurs éléments se trouvent dissociés d'une manière plus ou moins profonde, suivant la classe à laquelle elles appartiennent. Ainsi les eaux sulfurées et bicarbonatées s'altèrent plus vite que les eaux chlorurées et sulfatées.

Lorsque le trajet à parcourir est long, on doit surtout éviter que l'eau ne circule avec de l'air atmosphérique. Pour cela, on choisit des conduites dont le diamètre est proportionné au débit de la source. N'ayant pas le contact de l'air, l'eau se trouve dans la même condition que si le point d'émergence était situé à l'extrémité du tuyau de conduite.

Pendant la circulation d'un point à un autre, toutes les eaux minérales voient leurs éléments se dissocier d'autant moins que l'écoulement est plus fort et le débit des sources plus abondant. Ces observations sont trop faciles à comprendre pour que nous nous y arrêtions longtemps. Citons cependant les eaux de Saint-Allyre, qui, douées au plus haut degré de la propriété de se décomposer, peuvent circuler à l'air libre et dans des conduites

en bois, mais *sous un gros volume*, depuis la source jusque dans les canaux remplis de sable et de copeaux où s'opère la précitation de l'oxyde de fer, sans fournir d'incrustations. Celles-ci ne se produisent que lorsque le liquide est en couche mince et qu'il reçoit dans toutes ses parties le contact de l'air par l'effet des chutes nombreuses qu'on lui fait subir.

Les eaux minérales froides, servant plus habituellement à la boisson, sont puisées le plus souvent à leurs griffons ; cependant on en connaît quelques-unes que l'on est obligé de faire circuler dans les canaux ; telle est celle de la source de Mesdames, située entre Cusset et Vichy, qui ne parcourt pas moins de deux à trois kilomètres pour arriver à cette dernière ville. Une analyse faite par M. O. Henry a montré que l'eau minérale avait perdu un peu de gaz carbonique, mais qu'en raison du grand excès de cet acide, de la basse température de l'eau, et des soins que l'on avait apportés à son aménagement, les principes minéralisateurs n'avaient pas subi une modification importante.

En France il n'existe pas de station thermale où l'on fasse parcourir aux eaux à employer en bains une distance aussi grande. Mais il en est autrement à l'étranger. Ainsi à Gastein (Autriche) on fait voyager dans des tuyaux jusqu'à Hof-Gastein (distance : 2 kilomètres), de l'eau thermale que l'on regarde comme aussi active qu'à la source même. Il est vrai d'ajouter qu'elle contient à peine quelques centigrammes de carbonates de soude et de chaux par litre. L'eau de Pfeffers, en Suisse, est conduite à Hof-Ragaz (distance : 1 kilomètre), à l'aide de tuyaux en bois, mais comme la précédente elle est à peine minéralisée.

En admettant, pour un moment, que l'on soit obligé de conduire de plusieurs kilomètres, à un établissement thermal, une eau minérale thermale et très-minéralisée, celle-ci subirait-elle un changement notable dans sa température et dans sa composition ?

Des expériences déjà anciennes ont montré que lorsque les conduits sont entourés de corps mauvais conducteurs du calorique, les eaux thermales perdent à peine un ou deux degrés de leur température pendant un trajet d'un kilomètre environ, et surtout si le débit de la source est très-abondant.

Mais il n'en est plus de même si l'eau coule à l'état de filet; dans ce cas, elle peut arriver froide à destination, ou à peu près.

La classe à laquelle les eaux minérales appartiennent a une influence très-grande sur le trajet qu'on peut leur faire parcourir. Comme celles qui sont froides, les eaux chlorurées thermales abandonnent une partie du gaz libre qu'elles renferment presque toujours, mais leurs principes constitutifs et salins ne sont pas modifiés d'une manière sensible.

Les eaux bicarbonatées, au contraire, donnent lieu à des incrustations composées principalement de carbonate de chaux et d'oxyde de fer.

Les eaux sulfurées sont toujours les plus profondément altérées pendant leur transport d'un lieu à un autre, à ce point qu'à une distance, même très-courte, la plus grande partie des sulfures disparaît ; du soufre se dépose, tandis que des sulfites, des hyposulfites et même des sulfates prennent naissance. On a constaté que certaines d'entre elles à base de sulfure de calcium, ou bien très-pauvres en sulfure de sodium, sont décomposées presque en totalité pendant le temps qu'on les verse dans les baignoires.

Certaines eaux minérales thermales employées en bains et en douches ont d'abord besoin d'être élevées de leurs réservoirs par des pompes aspirantes et foulantes, puis de circuler dans des tuyaux pour leur distribution. On se sert pour cela de tubes de plomb d'un petit diamètre, dans lesquels l'eau, ne faisant qu'un séjour très-court en raison de la force d'aspiration et de pression qu'elle subit, n'est pas altérée. Lorsque les tuyaux sont anciens, ils se sont revêtus intérieurement d'une couche de carbonate et de sulfate de chaux qui s'oppose au contact du métal avec l'eau, et partant, à la décomposition des principes minéralisateurs.

Dans beaucoup de stations thermales d'eau sulfurée, les baignoires reçoivent l'eau minérale par la partie inférieure : on a ainsi remarqué que les sulfures, étant moins exposés à l'action de l'oxygène de l'air, se trouvaient dans un plus grand état de pureté qu'en faisant tomber directement l'eau dans la baignoire par un robinet.

### § V. — Buvettes des eaux minérales.

Nous venons de rappeler que la pratique médicale avait constaté, depuis longtemps, que les eaux minérales ingérées à leurs sources, et par conséquent avec leurs propriétés physiques et chimiques natives, étaient plus facilement assimilées par les malades que les mêmes eaux transportées; tel est le motif qui fait placer les buvettes sur les griffons mêmes ou, si les lieux ne le permettent pas, vers les points les plus rapprochés de l'émergence des sources.

Il arrive fréquemment que dans un groupe de sources, de température et de composition variables, on fasse servir, pour l'entretien des buvettes, les sources les plus minéralisées, mais souvent aussi on utilise de préférence les sources les plus froides : nous citerons, parmi ces dernières, les eaux ferrugineuses bicarbonatées comme étant plus gazeuses que les sources tempérées.

L'écoulement des eaux par les robinets des buvettes doit être autant que possible constant et réglé de manière qu'un verre de 200 à 300 cent. cubes puisse se remplir en 8 ou 10 secondes, en moyenne.

Il arrive souvent que les sources situées en plaine ne jouissent pas d'un pouvoir ascensionnel assez fort pour installer des buvettes; on remédie à cet inconvénient au moyen de pompes foulantes fonctionnant à tuyaux pleins.

Dans certains cas, tels qu'à Labassère, la médecine thermale trouve quelques avantages à administrer les eaux minérales à des températures un peu supérieures à celles qu'elles possèdent naturellement; dans ce cas on les réchauffe par voie de serpentinage, à tuyau plein, afin que leur composition chimique n'en soit pas sensiblement modifiée.

Les robinets des buvettes sont le plus généralement en cuivre ou en cuivre étamé; il serait à désirer qu'on ne se servît que de cuivre argenté que les eaux minérales n'attaquent pas aussi facilement que les précédents.

# CHAPITRE X

## DÉBIT ET JAUGEAGE DES SOURCES MINÉRALES

Le volume d'eau que les sources minérales déversent sur le sol dans un temps donné est très-variable parce qu'il dépend tout à la fois, de la nature et de l'altitude du terrain, de l'abondance souterraine et de la force ascensionnelle de la source, de la composition et surtout de la température de l'eau minérale.

On constate, d'une manière générale, que le débit des eaux minérales est plus grand dans les sources thermales que dans les sources tempérées, de même qu'il est plus abondant dans les sources tempérées que dans les sources froides.

On observe encore que le débit est plus fort dans les sources des terrains cristallisés que dans celles qui émergent des terrains sédimentaires.

Dans un même groupe de sources, plus la température est élevée, plus le débit est considérable, en voici un exemple que nous empruntons aux principales sources de Vichy.

| | Température | Débit | |
|---|---|---|---|
| Puits carré..... | 43,60 | ..... 141,050 | litres. |
| Grande grille..... | 42,50 | ..... 61,194 | » |
| Hôpital..... | 31,70 | ..... 53,000 | » |
| Lucas..... | 28,50 | .. .... 52,000 | » |
| Célestins (Nouvelle source). | 15,20 | .. 3,916 à 4,200 | » |

Cette règle trouve, il est vrai, un nombre considérable d'exceptions; mais il ne faut pas oublier que les sources principales se sont très-souvent créé dans leur voisinage des griffons spéciaux, moins importants, ayant des températures presque aussi élevées que les sources mères, et dont le débit est moindre.

Il semble à priori que rien ne paraît plus facile que le jaugeage d'une source, et cependant il est rare de rencontrer pour un groupe de griffons un jaugeage très-satisfaisant :

Pour pratiquer ce genre d'opération il est d'abord indispensable de connaître exactement la position de la source et la

hauteur de l'orifice d'écoulement par un nivellement qui le rapporte à des points de repère fixes. Il faut encore que la source et tous les niveaux d'eaux du voisinage soient restés depuis assez longtemps dans un même état pour qu'on soit certain d'avoir affaire à un débit régulier correspondant à un état de chose stable.

Lorsque l'eau minérale s'écoule par un robinet à quelque hauteur au-dessus du sol, le jaugeage se détermine au griffon même au moyen d'un vase de capacité exactement déterminée et d'une montre à seconde ou, pour plus de précision, d'un compteur à seconde fractionnée dont les points de départ et d'arrêt sont faciles à régler.

D'après M. Jules François [1], la capacité du vase doit être telle que le temps d'une opération ait au moins une durée de huit à dix secondes si le débit de la source est constant ; si, au contraire, la source est intermittente, le temps de l'opération doit comprendre un certain nombre d'intermittences. Dans ce cas, on se sert de bâches ou de réservoirs, de manière à pouvoir multiplier le nombre des temps morts compris dans une même opération.

Le vase jaugeur dont la contenance varie de 20 à 30 litres, consiste le plus souvent en une caisse quadrangulaire de bois ou de métal, dont le bord supérieur est parfaitement dressé, et qui repose sur des pieds à vis, pivots qui permettent de mettre la caisse à un niveau parfait. Cet appareil est muni de plusieurs cloisons transversales dites languettes de calme, qui empêchent l'agitation de l'eau pendant son arrivée : des lignes ou repères de niveau, tracées de distance en distance dans l'intérieur de la caisse, indiquent le temps de remplissage.

Si, après plusieurs expériences, on trouve que, dans l'espace d'une minute, la source fournit en moyenne 10, 20 ou 30 litres d'eau, on en conclut qu'elle débite 600, 1,200 ou 1,800 litres par heure, ou bien 14,400, 28,800 ou 43,200 litres par vingt-quatre heures.

Lorsque l'eau minérale s'écoule à fleur du sol, dans des rigoles souterraines, les vases de capacité connue ne peuvent plus servir, et on ne doit pas songer à relever le niveau des

1. *Dictionnaire des eaux minérales et d'hydrologie médicale*, art. Jaugeage des eaux minérales.

eaux pour en faire usage. Il faut alors obliger ces dernières, sans modifier leur niveau, soit à passer par un déversoir de dimension déterminée, soit à s'écouler par des orifices en minces parois sous une charge d'eau déterminée avec soin. Les travaux hydrauliques fournissent des formules qui permettent alors d'avoir une évaluation suffisamment approchée du débit, mais il est prudent de varier les conditions de l'expérience afin d'avoir plusieurs mesures qui se contrôlent les unes les autres. Du reste, quelque soit le genre d'opération qu'on mette en pratique, il est essentiel de répéter les expériences dont on prend la moyenne afin d'éviter les erreurs.

Mais souvent les sources s'écoulent dans des rigoles souterraines résultant fréquemment d'anciennes substructions : ces canaux sont d'un accès difficile, et la température y est parfois tellement élevée que les observations déjà si délicates en plein air deviennent très-incommodes, sinon impossibles, et cependant il est essentiel de ne modifier en rien l'écoulement de l'eau afin d'être certain qu'on constate le débit de la source dans ses conditions habituelles.

Ces difficultés se sont, par exemple, rencontrées pour le jaugeage des sources thermales de Plombières qui ont été l'objet de travaux si remarquables de la part de M. l'ingénieur des mines Jutier.

Nous empruntons à un travail de M. Jutier [1] le moyen qu'il conseille et qu'il a mis en pratique à Plombières pour jauger le débit des sources dont le niveau sur le sol est déprimé.

Voici d'abord la description de l'appareil :

Une plaque en tôle rectangulaire de 0m,006 d'épaisseur porte en son milieu une échancrure de 0m,100 de large sur 0m,150 de hauteur par laquelle s'opère le déversement; les bords intérieurs sont taillés en biseau : deux plaques de rechange peuvent être glissées dans cette ouverture de manière à réduire la largeur de l'ouverture à 0,400 et à 0,010 : on peut ainsi proportionner la section du déversoir au débit de la source et on diminue l'erreur probable en augmentant la hauteur de charge sur le seuil.

Deux feuilles de tôle semblable sont disposées perpendicu-

1. *Annales de mines*, 5e série, t. XIX, 1861, p. 473.

lairement à la feuille principale et sont reliées par les cornières en fonte qui supportent les vis de pointage.

Deux vis à filets carrés sont placées dans les deux angles extérieurs formés par les feuilles de tôle. Leur pas a été calculé de façon que chaque tour de vis produise exactement un déplacement vertical de $0^m,005$ ; elles sont terminées, à la partie inférieure, par une pointe fine : des arrêts sont disposés à la base et au sommet de façon que lorsque les vis sont complétement abaissées, les pointes se trouvent précisément dans le plan horizontal du seuil, et que lorsqu'elles sont entièrement levées ces pointes se trouvent au niveau de la ligne.

Maintenant, lorsqu'on veut faire une expérience, on forme un lit d'argile ou de ciment au sol de l'endroit où est situé le griffon; on y assujettit l'appareil, on s'assure avec un niveau d'eau que le plan formé par les arêtes supérieures est bien horizontal, et on laisse les eaux pendant quelques instants prendre un écoulement régulier; on abaisse alors l'une des vis en comptant le nombre des tours et en observant le moment où la pointe va toucher le plan de l'eau, ce qui peut se faire avec une grande précision; on manœuvre de même l'autre vis et si l'on trouve exactement le même nombre de tours, on est certain que le régime est bien régulier et que l'appareil est parfaitement disposé.

On peut facilement apprécier une fraction moindre qu'un quart de tour de la vis et mesurer la hauteur de charge d'eau à moins d'un millimètre près.

Il est facile de tarer l'instrument à l'avance et de dresser par voie d'expérience directe des courbes qui donnent immédiatement, sans calcul et avec la plus grande précision, le débit correspondant à chaque largeur d'orifice pour une charge d'eau déterminée.

Nous ne saurions trop insister, en terminant, sur la nécessité, pour les propriétaires ou les intéressés, de faire constater régulièrement le jaugeage et le débit de leurs sources, ce qu'on pourrait appeler leur état civil; en général, on s'occupe plutôt d'employer les eaux d'une source que d'assurer leur bon aménagement.

# CHAPITRE XI

## TRANSPORT ET CONSERVATION DES EAUX MINÉRALES EN BOUTEILLES

### § Ier. — Embouteillage des eaux minérales.

Nous allons étudier, dans ce chapitre, les modifications et les altérations que les eaux minérales subissent lorsqu'on les met en bouteilles pour les transporter loin des sources, mais d'abord parlons des manières dont on procède à l'embouteillage.

Nous venons de dire tout à l'heure, que lorsque les eaux minérales, appartenant à un même groupe de sources, ont une composition chimique à peu près identique, mais des températures différentes suivant les griffons, l'usage fait préférer, pour la boisson, les sources froides ou tempérées aux sources thermales. C'est le même principe que l'on suit pour l'embouteillage de ces eaux parce qu'on a constaté que, toutes choses égales d'ailleurs, les eaux froides se conservaient plus longtemps que les eaux à haute température, et ensuite qu'elles étaient la représentation plus fidèle de l'eau considérée à son griffon.

Le mode le plus primitif et le plus simple d'embouteiller les eaux minérales consiste à employer des bouteilles en verre noir, parfaitement lavées avec l'eau minérale elle-même, et que l'on plonge dans le puits ou le réservoir de manière qu'elles s'emplissent le plus vite possible. On les bouche aussitôt à l'aide de bouchons fins, neufs, préalablement trempés dans l'eau de la source, et que l'on introduit avec force dans le goulot des bouteilles au moyen d'appareils de compression.

Mais si les réservoirs ou les puits qui reçoivent directement les eaux minérales à la sortie du sol ne sont pas abordables, si, par exemple, les eaux se font jour à travers les fissures des rochers, sur le versant d'une colline ou d'une montagne, on les circonscrit dans une muraille en maçonnerie, et, à la base

de celle-ci, on place une cannelle qui sert à recueillir et à embouteiller le liquide qui s'en écoule.

Pour que l'eau minérale destinée à une conservation plus ou moins longue, dans des bouteilles, soit aussi *naturelle* que possible, il est indispensable qu'elle ne reçoive pas le contact de l'air pendant son embouteillage; c'est pour arriver à ce résultat que dans plusieurs stations françaises et étrangères on a imaginé de remplir les bouteilles de bas en haut par un tube plongeur. Par ce moyen, l'eau et les gaz spontanés qui sont entraînés souvent avec elle, déplacent la colonne d'air du vase sans subir de barbotage et sans recevoir le contact de l'air, si ce n'est la couche la plus superficielle du liquide qu'on élimine avant d'y placer le bouchon.

MM. Jules François et Filhol ont fait connaître sur l'embouteillage des eaux, en général, le résultat de recherches très-intéressantes dont voici les résultats.

Ils ont d'abord constaté que les variations atmosphériques avaient une grande influence sur la conservation des eaux minérales peu stables, telles que les sulfurées et les ferrugineuses. Pendant les orages, les eaux ferrugineuses abandonnent plus facilement leur fer que lorsque le baromètre est très-élevé. M. Goin a reconnu que, pendant la période des pluies, les eaux minérales de Saint-Alban que l'on embouteillait devenaient fades, d'une digestion quelquefois difficile et qu'elles déposaient très-rapidement le fer qu'elles contenaient en dissolution. Un temps froid, sec, avec le vent du Nord, est, au contraire, reconnu le plus propice à la bonne conservation de l'eau de cette station.

MM. Jules François et Filhol étaient arrivés déjà au sujet des eaux minérales sulfurées à des résultats identiques, car ils avaient observé qu'un temps brumeux, et les vents de Sud-Est et de Sud-Ouest affaiblissaient les principes sulfurés et étaient défavorables à l'embouteillage et à la bonne conservation. Le contraire à lieu par un ciel pur et par les vents d'Est, du Nord et du Nord-Est.

Ces savants ont encore trouvé que les eaux à principes instables, et notamment les sulfurées, gagnaient, sous le rapport de leur conservation, à être puisées à une température peu élevée, voisine de la température ordinaire : c'est ce qui a conduit

M. Jules François à proposer l'embouteillage aux Eaux-Bonnes et à Bagnères de Luchon au moyen d'un serpentin réfrigérant interposé entre le robinet de prise et la bouteille ou le vase en remplissage. Ce serpentin, alimenté par de l'eau froide de 11° à 15° (condition facile à remplir en pays de montagnes), se compose d'un sceau, ou d'une caisse de bois ou de zinc, contenant un serpentin formé par un tuyau de plomb étamé de 15 millimètres d'épaisseur, ayant de 10 à 20 mètres de développement, selon la température de l'eau à refroidir. On prend d'ailleurs les mesures propres à assurer l'écoulement à tuyau plein dans le serpentin, sans aucun entraînement ni contact de l'air extérieur.

De nombreuses expériences ont été faites jusqu'à ce jour pour remplir les bouteilles d'eau sulfurée en présence seulement d'un gaz inerte tel que l'azote, mais aucun procédé n'est considéré comme assez pratique pour être recommandé.

M. Mayet a attiré l'attention sur les avantages que présentaient, pour la conservation prolongée des eaux minérales, les bouteilles qui sont rondes à leur partie inférieure et qui ne peuvent par cela même se tenir debout.

En effet, lorsque les bouteilles remplies d'eau minérale sont restées plus ou moins longtemps debout, le bouchon cessant d'être constamment mouillé, se sèche peu à peu, et le gaz carbonique sous la pression continuelle qu'il exerce, s'ouvre un passage à travers les pores du bouchon ou dans les interstices entre le bouchon et le goulot de la bouteille, et s'échappe en plus ou moins grande quantité, malgré la superposition d'une capsule métallique. D'autre part, les eaux sulfurées, par suite du vide qui se produit entre le bouchon et le liquide, absorbent peu à peu de l'oxygène provenant de l'air qui a suivi le même passage, mais en sens inverse que l'acide carbonique des eaux dites gazeuses.

Si les bouteilles sont couchées tous ces inconvénients disparaissent parce que les bouchons étant toujours mouillés opposent un obstacle réel à la sortie comme à la rentrée des gaz.

Telles sont les raisons qui ont fait adopter depuis longtemps la forme de ces bouteilles pour les eaux minérales de Spa et pour toutes les eaux minérales artificielles préparées en Angle-

terre. Depuis quelques années une partie des eaux minérales de Vichy est embouteillée de la même manière.

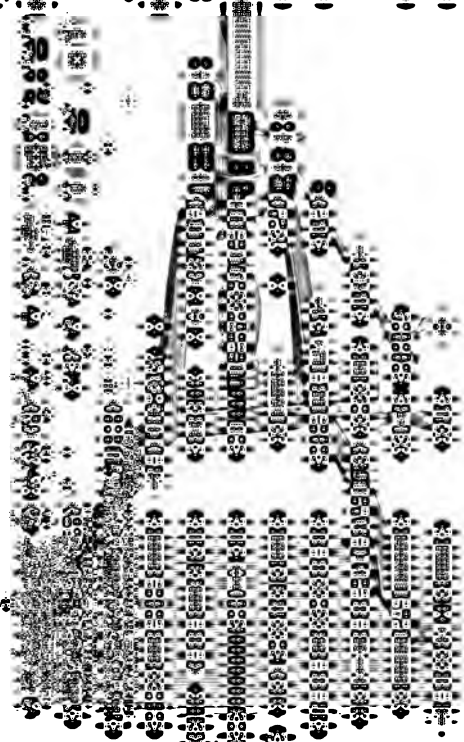
La mise en bouteilles auprès des sources d'eaux minérales bicarbonatées en général, est une opération qui mérite encore des soins particuliers. Fréquemment, lorsqu'on se rend dans les stations où sont placées ces sources, on rencontre des buveurs qui remplissent aux neuf dixièmes seulement des bouteilles qu'ils emportent ensuite. Leur but est de laisser aux gaz qui s'échappent pendant le transport un espace libre, sans lequel, disent-ils, le vase éclaterait. Le moyen n'est nullement rationnel. Plus une eau gazeuse a de facilité pour se mouvoir dans un espace quelconque, plus il se dégage de gaz carbonique libre. En Allemagne, il faut bien l'avouer, on comprend mieux qu'en France le remplissage des eaux bicarbonatées très-gazeuses. Que l'on examine une bouteille d'eau de Wildungen, on sera tout étonné de la voir remplie presque jusqu'au bouchon : tout au plus a-t-on réservé un à deux centimètres cubes d'espace pour la dilatation du liquide. Il faut dire aussi que les bouchons sont maintenus avec du fil de fer très-résistant.

Mais ici se présente une autre difficulté. La présence d'une petite quantité d'air atmosphérique n'est-elle pas indispensable pour faciliter la digestion des eaux minérales? Ne peut-il se faire que l'air dissous normalement, puis la portion fournie par l'atmosphère et confinée entre le bouchon et le liquide, venant l'un et l'autre à disparaître par suite de la combinaison avec le sel de fer, soient la cause que les eaux transportées sont moins facilement supportées par l'estomac que celles bues à la source? Un exemple, qui n'est sans doute pas le seul, va jusqu'à un certain point étayer cette manière de voir. Les sources de Saint-Alban sont très-profondes; les eaux très-gazeuses et à peine aérées : or M. le docteur Goin, de qui nous tenons ces détails, a fait souvent l'expérience qu'en allant chercher l'eau minérale dans les profondeurs de la source, elle était très-lourde à digérer; si, au contraire, on la puise à la surface, elle produit un effet tout contraire. Il y a, ce nous semble, tout un ordre de faits très-intéressants à poursuivre et sur lesquels nous attirons l'attention des médecins inspecteurs.

Le bouchage est une opération non moins importante pour la conservation des eaux minérales.

[illegible] main dans la [illegible] était à peu [illegible] n frappait à [illegible] qu'à ce qu'il [illegible]

[illegible] ui exportent [illegible] appareils à [illegible] le bouchon [illegible] i, par exem- [illegible] gure 18).



[illegible] le de bois *a*, [illegible] u'à ce que le [illegible] l'autre main [illegible] ur la face su- [illegible] asse le bou-

la bouteille en ame-

pour les liquides non

le bouchon remplit en-

on le goulot du vase,

d'un fil de fer ; dans

n capsule les goulots

s d'un goudron rési-

de l'appareil que nous

l'on manœuvre de la

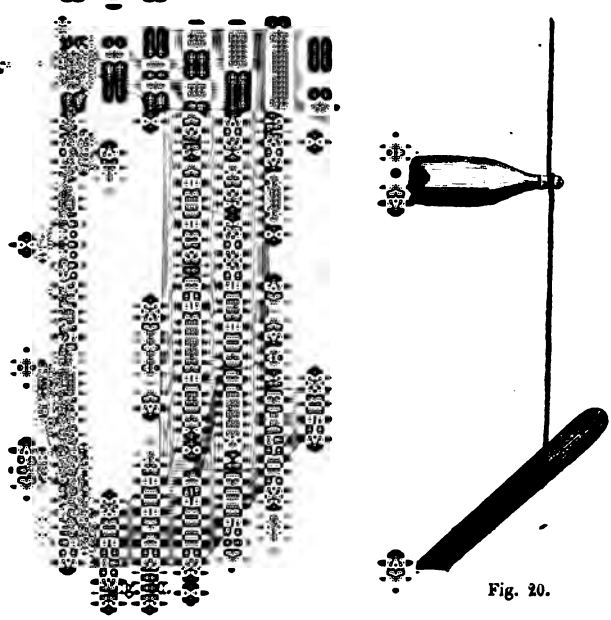


Fig. 20.

une corde lisse *b*,

, et fixée par un nœud

la bouteille et l'on en-

lessous de la bague, au

r pressé la pédale avec

ndue, on imprime à la

qui étrangle les bords

de la capsule au-dessous de la bague du vase; souvent même la tension de la corde, lorsque les capsules sont minces, suffit pour arriver à ce but.

Si l'on examine le bouchon d'une bouteille d'eau minérale ferrugineuse conservée depuis quelque temps, on voit que toute la partie en contact avec le liquide s'est colorée en brun ou en noir. La petite portion de matière tannante que renferme le liége a alors réagi sur le sel de fer dissous. Pour obvier à ce genre d'altération, on a proposé différents moyens. Le premier consiste à faire macérer les bouchons dans l'eau minérale elle-même, de manière à saturer préalablement l'acide tannique. Le second, indiqué par M. Boulonmié, est basé sur une réaction semblable; mais au lieu d'eau minérale, on se sert d'une solution de sulfate de fer; on lave ensuite le bouchon à grande eau. Une commission désignée par la Société d'hydrologie de Paris, à l'effet de contrôler le procédé de M. Boulonmié, a reconnu que lorsque l'acide tannique était neutralisé, les eaux ferrugineuses se conservaient mieux[1]. Enfin, pour restituer aux eaux de cette classe, le fer qui tend à se précipiter, on a encore proposé de fixer dans le bouchon, un clou ou un morceau de fil de fer, qui plonge de quelques centimètres dans le liquide.

# CHAPITRE XII

## MODIFICATIONS DES EAUX MINÉRALES EN BOUTEILLES

On admet assez généralement que jamais, ou presque jamais, une eau minérale transportée au loin ne jouit des mêmes propriétés thérapeutiques que lorsqu'elle est utilisée à son point d'émergence. Elle n'a d'abord plus son calorifique primitif, principe peut-être plus important qu'on ne le croit généralement; puis, par suite de divers arrangements survenus entre ses principes constituants, et surtout des altérations qu'elle a subies de la part du temps, elle ne possède plus quelques-unes des propriétés physiques qui la caractérisaient à la source même.

1. *Annales de la Société d'hydrologie*, t. I, 1854, p. 204.

Voulons-nous dire par là que l'on doit rayer du formulaire hydrologique les eaux minérales que, depuis des siècles, on administre en boisson et à une distance souvent considérable des sources? Pas le moins du monde ; nous connaissons les services qu'elles rendent journellement à la thérapeutique, et nous sommes convaincu que si, en général, on apportait plus de soin dans leur mode de conservation elles seraient encore mieux appréciées dans leurs effets.

Comme chimiste, les eaux minérales transportées sont dignes d'attirer son attention, parce que les altérations que beaucoup d'entre elles subissent n'ont pas reçu tous les éclaircissements que l'on est en droit d'attendre de l'état actuel de la science. Il est, en effet, tout aussi important de connaître la composition exacte d'une eau minérale transportée et conservée depuis quelque temps, que celle de l'eau puisée récemment à la source ; or, il faut bien l'avouer, aucun analyste n'a encore absorbé ce sujet d'étude : tout au plus s'est-on contenté d'indiquer les altérations de deux ou trois principes minéralisateurs. Il y a là évidemment une lacune que les expérimentateurs devraient s'empresser de combler.

La diminution ou l'augmentation du calorique naturel des eaux minérales est la première cause de la modification qui s'opère entre les principes minéraux et salins; tous les chimistes savent que certaines substances salines sont dans un état de mobilité tel, que de simples alternatives de chaud et de froid les dissocient en tout ou en partie. Puis viennent les éléments de l'air, l'élimination partielle ou générale des gaz que les eaux tiennent en dissolution et en combinaison, et principalement l'existence des matières organiques normales ou accidentelles.

Chaque variété d'eau minérale possède une manière d'être qui lui est propre; d'où il résulte que les modifications que les eaux éprouvent sous l'influence des causes que nous venons de nommer, ne sont jamais parfaitement identiques dans toutes. On peut cependant établir quelques règles générales basées sur la nature et la proportion des principes dominants : ainsi les eaux sulfurées ne s'altèrent pas de la même manière que les eaux bicarbonatées, et celles-ci que les eaux sulfatées et les eaux chlorurées. Nous allons passer en revue les modifications

et les altérations des eaux minérales transportées d'après les quatre grandes classes précédentes.

Mais d'abord disons qu'à part les eaux sulfurées qui sont généralement peu sulfatées, toutes les autres indistinctement, lorsqu'elles ont été conservées pendant très-longtemps dans des vases mal bouchés, au contact des rayons lumineux et solaires, et dans un endroit dont la température est modérément élevée, répandent une odeur toute spéciale d'hydrogène sulfuré, et cela d'autant plus rapidement et profondément que les matières organiques sont de nature plus altérable et plus abondantes, et qu'il existe plus de sulfates dans les eaux. La matière organique, agissant comme corps réducteur, transforme l'acide sulfurique des sulfates en sulfure, puis en acide sulfhydrique; les corpuscules qui voltigent dans l'air, des bouchons malpropres, un simple débris de paille suffisent pour convertir l'eau minérale la plus agréable à boire en un liquide d'odeur repoussante. On évite en partie ces inconvénients en se servant de vases de verre très-foncé au lieu de vases de grés : ceux-ci par leurs rugosités intérieures sont difficiles à maintenir dans un parfait état de propreté, et ne permettent pas d'apercevoir si le rinçage a été suffisamment prolongé.

Les eaux minérales les plus claires et les plus transparentes se conservent mieux que celles qui sont louches et dans lesquelles nagent des matières organiques mélangées à des substances minérales. L'eau minérale de Neyrac (Ardèche) qui arrive trouble à la surface du sol (par suite de la présence du carbonate de chaux imprégné d'humus), mise en bouteilles et conservée avec tout le soin possible, répand au bout de quelque temps une odeur désagréable qu'elle ne possède pas à son point d'émergence.

Les eaux chlorurées et les eaux sulfatées sont celles qui éprouvent les modifications les moins sensibles et les moins apparentes pendant leur transport et leur conservation. Cependant plusieurs d'entre elles contiennent une quantité notable d'acide carbonique, et d'après quelques auteurs, du bicarbonate de fer et de l'acide sulfhydrique : toutes substances qui les font alors ranger parmi les eaux bicarbonatées et sulfurées, sous le rapport des précautions à prendre pour les maintenir dans un état parfait de conservation.

Les eaux sulfurées, à base de sulfure de sodium ou de calcium sont, de toutes les eaux minérales, celles qui, conservées en bouteilles et transportées au loin, éprouvent les modifications les plus promptes et les plus profondes dans leurs principes constitutifs.

M. Filhol qui s'est livré à une étude très-attentive des différentes altérations que les eaux pyrénéennes subissent, soit lorsqu'on les expose pendant quelque temps au contact de l'air, soit lorsqu'on les conserve en bouteilles, a montré, par des analyses nombreuses, que toutes les eaux sulfurées sodiques d'une même station, transportées au loin, se décomposaient de la manière la plus diverse. Ainsi, pour en donner ici un exemple, l'eau des huit sources de Bagnères de Luchon, transportée et essayée plusieurs mois après son puisement, à Paris, a montré à ce chimiste que la source de Bordeu avait perdu 7 pour 100; la source du Pré n° 1, 14 pour 100; et la source de la Reine 30 pour 100 de leur principe sulfureux; toutes ces différences tiennent, à n'en pas douter, au degré de sulfuration, qui n'est pas le même pour chacune d'elles, et à d'autres causes encore peu connues.

M. Gintrac a annoncé que l'eau de la source de César vieille, à Cauterets, analysée à Bordeaux, avait perdu 47 pour 100; la source du Tambour, à Baréges, 44 pour 100; et la source Vieile, à Baréges, 34 pour 100 de leur principe sulfureux, et cela dans l'espace de quelques mois.

M. Filhol, de son côté, a résumé dans le tableau suivant le résultat de ses recherches avec l'eau de Bagnères de Luchon, prise à la source, puis transportée à Paris et analysée quelques mois après le puisement.

| NOMS DES SOURCES. | Iode absorbé à la source. | Iode absorbé à Paris. | Perte sur 100 parties. |
|---|---|---|---|
| Bayen | 0gr,2585 | 0gr,1980 | 23 |
| — | 0, 2585 | 0, 2160 | 15 |
| Reine | 0, 1800 | 0, 1240 | 30 |
| Enceinte | 0, 1655 | 0, 1240 | 24 |
| La Chapelle | 0, 1070 | 0, 0800 | 25 |
| Bordeu n° 3 | 0, 2210 | 0, 2010 | 7 |
| Pré n° 1 | 0, 2230 | 0, 1920 | 14 |
| Ferras nouvelle | 0, 1747 | 0, 1460 | 16 |

Une analyse spéciale nous a également prouvé que l'eau d'Enghien, telle qu'on la livre à la médecine, à Paris, contenait un tiers de moins d'acide sulfhydrique que celle essayée à la source.

Deux causes, ainsi que le fait très-bien remarquer M. Filhol, concourent à la décomposition des sulfures dans les eaux minérales ; d'abord, la présence de l'air interposé entre le liquide et le bouchon de la bouteille, puis la petite portion d'air dissous naturellement : c'est pourquoi il conseille pour se mettre autant que possible à l'abri de la première, de réduire le volume de l'air atmosphérique en remplissant, autant que faire se peut, les bouteilles. La seconde cause est plus difficile à éviter, mais il faut le dire, l'altération est moins sensible et s'arrête complétement dès que la totalité de l'oxygène a été absorbée.

Il est évident que plus l'air a accès dans les vases qui les contiennent, plus l'altération est profonde. M. Filhol a exposé pendant vingt-quatre heures, dans des bouteilles en vidange et non bouchées, différentes eaux minérales sulfurées froides et chaudes, et il a vu que la perte éprouvée par chacune d'elles variait entre 69 et 85 pour 100. Trois de celles-ci, les moins sulfurées, n'ont plus accusé de sulfure ou d'acide sulfhydrique par le sulfhydromètre.

Les produits résultant de la décomposition partielle ou totale des sulfures alcalins dans les eaux conservées et transportées sont faciles à expliquer.

Dans le premier moment, il se forme un polysulfure alcalin, tandis que le métal s'oxyde ; puis, apparaît l'acide sulfhydrique et hypothétiquement de l'acide hyposulfureux et enfin de l'acide sulfureux (ces deux derniers à l'état de sels), si l'air est en notable quantité ; une fois ces nouvelles substances produites, les autres principes minéralisateurs ne tardent pas à subir quelques modifications, moins faciles à saisir, il est vrai, mais que le raisonnement suffit pour expliquer.

Quelles sont maintenant les précautions à prendre pour empêcher, autant que possible, que les eaux sulfurées destinées au transport ne s'altèrent pas ? Et d'abord on avait supposé que les eaux les plus chaudes étaient celles qui se conservaient le plus difficilement : M. Filhol a encore montré qu'il n'en était rien. Pour les eaux froides, comme pour celles qui sont tempé-

rées et thermales, leur conservation repose uniquement sur le soin que l'on a apporté pendant le puisement, la mise en bouteilles et enfin le bouchage, afin d'éviter le contact de l'air ambiant. Le moyen indiqué par M. Filhol consiste, pour les eaux chaudes, à les refroidir préalablement en les faisant circuler sans bulles d'air dans un serpentin plongeant dans de l'eau froide, enfin à laisser le moins d'air possible emprisonné entre le liquide et le bouchon.

Comme le degré d'altération varie avec chaque source, M. Filhol insiste pour que celles qui sont succeptibles de se conserver le moins longtemps et que l'on est obligé de laisser en vidange pendant plusieurs heures, soient mises dans des bouteilles de petite dimension, ainsi que cela se pratique pour les eaux de Bonnes, qu'on livre aux malades en demi et en quart de litre.

On sait que les eaux minérales sulfurées appartenant aux terrains primitifs et de transition ne jouissent pas toutes et partout du privilége de se conserver, même lorsqu'on a apporté tout le soin possible à leur embouteillage.

M. Filhol, dont nous avons eu si souvent l'occasion d'invoquer l'autorité, pense que dans les eaux des Pyrénées, le principe sulfureux est combiné d'une manière particulière, ce qui leur donne la propriété de se conserver. Mais la durée de cette conservation est encore subordonnée à la présence de l'air contenu naturellement dans les eaux elles-mêmes et aux précautions qu'on a apportées pour les mettre en bouteilles. M. Filhol a vu que toutes les eaux sulfurées des Pyrénées, généralement très-altérables au contact de l'air, supportaient très-bien le transport lorsqu'on prenait le soin de purger les vases d'air. Quant à celles qui sont plus aérées, l'altération s'arrête dès que l'oxygène a été absorbé.

On admet généralement que les eaux sulfurées froides se conservent mieux en bouteilles que lorsqu'elles sont thermales : c'est pour cela que M. O. Henry a conseillé de faire refroidir les dernières à l'abri du contact de l'air, avant d'en remplir les bouteilles. M. Filhol a confirmé ce fait en thèse générale; cependant, il a vu qu'avec les eaux de Bagnères de Luchon, dont la température varie depuis 17 jusqu'à 68 degrés, le calorique naturel n'apportait aucun changement appréciable dans la pro-

portion du principe sulfureux, toutes les fois qu'on avait pris les plus grandes précautions pour préserver le liquide du contact de l'air.

Après les eaux sulfurées viennent, dans l'ordre d'altération, les eaux bicarbonatées, principalement ferrugineuses et à base de chaux et de magnésie..

En prenant comme exemple d'eaux bicarbonatées sodiques, celles de Vichy, nous aurons recours aux recherches de M. Bouquet sur ce sujet, parce que ce chimiste s'est bien rendu compte des altérations que les eaux de cette station subissent lorsqu'elles ont été mises en bouteilles et transportées.

D'après M. Bouquet, l'altération, et mieux, les modifications des eaux bicarbonatées sodiques tiennent à deux causes : la première, à l'absorption de l'oxygène; la seconde, à l'élimination de l'acide carbonique.

Toutes les fois que les eaux de cette classe sont exposées à l'air, elles dégagent spontanément de l'acide carbonique : les bicarbonates alcalins et terreux restent en dissolution, parce que la proportion en est toujours minime par rapport à la masse de liquide; puis, elles retiennent toujours assez de gaz pour conserver les sels à l'état de bicarbonates; si, par exemple, on les fait chauffer, le gaz libre et une partie de celui formant les bicarbonates se dégagent, tandis qu'il se forme des sesquicarbonates de potasse et de soude solubles ; et des carbonates de chaux et de magnésie insolubles se précipitent.

Mais dans presque toutes les eaux bicarbonatées sodiques on rencontre des bicarbonates de fer et de manganèse, dont la stabilité est infiniment moindre que les précédents; en perdant leur excès d'acide carbonique, ces sels absorbent l'oxygène de l'air ambiant, d'où il résulte un dépôt rouge ocracé volumineux que l'on regarde, suivant les auteurs, comme du carbonate de sesquioyde de fer, ou bien comme de l'oxyde rouge de fer hydraté.

Le phénomène en question n'a pas seulement lieu avec les eaux exposées pendant quelque temps à l'air ambiant, mais encore avec celles qui sont conservées en bouteilles et qui ont subi le transport. Dans toutes les eaux qui sont notablement chargées de bicarbonate de fer on voit, après un temps qui varie suivant la source, des flocons rougeâtres nager dans le liquide.

La quantité de fer qui se précipite est généralement en raison de la nature de l'eau elle-même. Voici le résultat auquel est arrivé M. Bouquet, avec les eaux les plus ferrugineuses de Vichy, de Cusset, etc.

| DÉNOMINATIONS. DES SOURCES. | Protoxyde de fer à la source. | Protoxyde de fer après le transport. | Différence. |
|---|---|---|---|
| Puits de l'enclos des Célestins..... | 0gr,013 | 0gr,010 | 0gr,003 |
| — d'Hauterive..... | 0, 008 | 0 ,007 | 0, 001 |
| Source de Saint-Yorre..... | 0, 005 | 0 ,003 | 0, 002 |
| Puits de Mesdames..... | 0, 012 | 0 ,011 | 0, 001 |
| — de l'Abattoir } de Cusset.... | 0, 018 | 0 ,011 | 0, 007 |
| — Sainte-Marie } de Cusset.... | 0, 24 | 0 ,020 | 0, 004 |
| — Elisabeth } de Cusset.... | 0, 010 | 0 ,010 | 0, 000 |

Quant à ce qui concerne l'acide carbonique, M. Bouquet a encore trouvé que toutes les eaux de Vichy et de Chateldon en avaient perdu, après le transport, une quantité assez considérable, et, chose digne de remarque, en proportion non toujours en rapport avec celle existant à l'état de liberté : citons quelques exemples.

La source du puits d'Hauterive, la plus gazeuse, puisqu'elle contient 2gr, 183 d'acide libre, en avait éliminé par le transport 0gr, 527, et la source de l'Hôpital qui renferme 1gr, 067 en avait perdu 0gr 922. La source Lucas, qui contient seulement 0gr 751 de gaz libre, en avait perdu 18 pour 100, tandis que celle de l'enclos des Célestins, sursaturée de 1gr, 750 de gaz, en avait à peine éliminé.

Les altérations des eaux minérales bicarbonatées calciques sont encore plus apparentes. Quelques jours suffisent déjà pour voir précipiter, outre de l'oxyde de fer hydraté, du carbonate de chaux mélangé à un peu de sulfate de chaux et de carbonate de magnésie, et cela en vertu de la même théorie que nous avons fait connaître plus haut.

Nous avons déjà dit que la première modification que les eaux minérales subissaient par le transport provenait du changement de leur calorique naturel. On a pensé qu'en les faisant chauffer légèrement, au bain-marie par exemple, on les ramenait dans leur état normal; mais nous sommes loin de

partager cet avis : non seulement elles ne jouissent pas des mêmes propriétés lorsqu'elles sont transportées, mais encore la chaleur artificielle a pour but de changer le mode de combinaison des acides et des bases. L'expérience nous montre tous les jours que l'action physiologique des eaux, en général, n'est pas comparable, comme nous l'avons dit plus haut, soit lorsqu'on les ingère au sortir de leurs griffons, ou qu'on les administre au loin et après les avoir conservées pendant quelque temps dans des vases bouchés.

Afin de remédier à l'élimination partielle de l'acide carbonique et pour maintenir plus longtemps les bicarbonates terreux à l'état soluble, quelques auteurs ont proposé, après le puisement des eaux dans les bouteilles, de les charger d'acide carbonique provenant de la source même. Chimiquement parlant, cette pratique peut offrir de bons résultats en ce qu'elle aide à leur conservation, mais pour que nous puissions la recommander d'une manière expresse, il faudrait que l'on eût entrepris quelques expériences tendant à prouver que, par cette opération, les eaux n'ont subi aucun changement appréciable ; or, jusqu'à ce jour, la science médicale est restée muette à cet égard.

### § III. — Sursulfuration des eaux minérales sulfurées embouteillées.

Les eaux minérales sulfurées, mises à l'abri du contact de l'air, dans des vases, augmentent-elles de sulfuration ou perdent-elles tout ou partie de leur principe sulfuré? telle est la question que nous allons aborder avec des détails particuliers, parce qu'elle intéresse au plus haut degré l'usage des eaux sulfurées transportées, et qu'elle a été l'objet d'expériences spéciales de notre part [1].

Nous savons déjà que les eaux douces imprégnées de sulfates terreux, comme le sulfate de chaux, et de matières organiques en quantité notable, ne tardaient pas à produire un principe sulfuré lorsqu'on les abandonnait pendant un certain temps

1. *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, 1862-1863, t. IX, p. 306.

dans un vase clos, et que cette réaction était singulièrement favorisée par les rayons lumineux et solaires.

Il nous a semblé qu'en exposant à la lumière et au soleil des vases hermétiquement bouchés qui contenaient des eaux sulfurées soit sodiques, soit calciques, nous les placerions dans les meilleures conditions pour se sursulfurer comme les eaux précédentes, au moyen de leurs sulfates et des matières organiques qu'elles renferment naturellement.

Pour les eaux minérales sulfurées que l'on exporte toujours dans des vases de verre vert et qui, par conséquent, laissent parfaitement passer les rayons lumineux et solaires, le transvasement devenait inutile, d'autant plus que, pendant cette dernière opération, nous avions à redouter l'introduction d'une certaine quantité d'air atmosphérique.

D'une autre part, comme le titre sulfureux d'une eau minérale de cette classe peut n'être pas toujours le même dans les eaux puisées à différentes époques et conservées depuis quelque temps, nous avons eu le soin de n'opérer qu'avec des échantillons puisés dans le même moment et arrivés dans le même temps à Paris.

Ces eaux étaient exposées, pendant dix ou quinze jours au moins, les unes au contact des rayons lumineux et solaires des mois de mai et de juin, les autres dans un endroit tout à fait privé de lumière. Après ce temps, on les analysait au sulfuromètre, puis on les essayait par l'acétate de plomb, et enfin, on comparait leurs propriétés physiques. C'est ainsi qu'il nous a été très-facile d'apprécier si les eaux minérales sulfurées avaient perdu de leur principe sulfureux en séjournant à la lumière et au soleil, mais à l'abri du contact de l'atmosphère ambiante, ou si, au contraire, elles avaient gagné une nouvelle quantité de sulfure ou d'acide sulfhydrique par la décomposition des sulfates et de la matière organique propre aux eaux elles-mêmes.

### Eaux sulfurées sodiques.

Afin d'avoir des résultats comparatifs, nous faisons porter nos recherches sur presque toutes les eaux minérales sulfurées sodiques que l'on exporte et que l'on conserve dans des vases de verre vert de capacité différente, telles que les eaux de Baréges,

de Labassère, de Cauterets (source César) et de Bonnes. Nous plaçons deux échantillons de chacune de ces eaux, l'un dans un endroit très-sombre, l'autre dans un endroit qui reçoit directement le contact des rayons lumineux et solaires.

EAU DE BARÈGES.

1re *expérience* (pendant 12 jours).

| | Degrés sulfurométriques. | |
|---|---|---|
| Eau exposée à l'ombre. . . . . | 8,16 | par litre. |
| Eau exposée à la lumière et au soleil. . . . . | 8,00 | — |

2e *expérience* (pendant dix jours).

| | | |
|---|---|---|
| Eau exposée à l'ombre. . . . . | 8,20 | — |
| Eau exposée à la lumière et au soleil . . . . . | 8,00 | — |

Par l'acétate de plomb, il ne nous est pas permis de découvrir *de visu* la plus légère différence dans le volume et dans la couleur du précipité que l'on obtient avec ces deux liquides placés cependant dans des conditions si diverses, et il en est de même de leurs propriétés physiques. On constate néanmoins par la liqueur titrée que les eaux qui ont reçu le contact de la lumière et du soleil ont perdu une très petite quantité de leur sulfure sodique ou de leur acide sulfhydrique; mais elle est si peu importante que nous ne croyons pas devoir en tenir un compte bien rigoureux.

EAU MINÉRALE DE LABASSÈRE.

1re *expérience* (pendant quinze jours).

| | Degrés sulfurométriques. | |
|---|---|---|
| Eau exposée à l'ombre . . . . . | 12,80 | par litre. |
| Eau exposée à la lumière et au soleil . . . . . | 12,80 | — |

2e *expérience* (pendant douze jours).

| | | |
|---|---|---|
| Eau exposée à l'ombre. . . . . | 12,4 | — |
| Eau exposée à la lumière et au soleil . . . . . | 12,4 | — |

Ces échantillons, essayés par l'acétate de plomb, ont fourni des précipités d'une teinte brune constamment la même, et les propriétés physiques des eaux n'avaient pas subi de modifications, du moins apparentes.

EAU MINÉRALE DE CAUTERETS (SOURCE CÉSAR).

*Expérience* (pendant dix jours).

| | Degrés sulfurométriques. | |
|---|---|---|
| Eau exposée à l'ombre. . . . . | 4,8 | par litre. |
| Eau exposée à la lumière et au soleil . . . . . | 4,8 | — |

Même observation que ci-dessus en ce qui concerne les propriétés physiques et chimiques de cette eau, qui, ainsi que celle de Labassère, n'a subi aucune modification de la part des rayons lumineux et solaires.

EAU MINÉRALE DE BONNES.

1re *expérience* (pendant quinze jours).

| | Degrés sulfurométriques. | |
|---|---|---|
| Eau exposée à l'ombre. . . . . | 6,8 | par litre. |
| Eau exposée à la lumière et au soleil . . . . . | 6,0 | — |

2e *expérience* (pendant douze jours).

| | | |
|---|---|---|
| Eau exposée à l'ombre. . . . . | 5,2 | — |
| Eau exposée à la lumière et au soleil. . . . . | 5,1 | — |

Il résulte donc de ces diverses expériences que les eaux minérales sulfurées sodiques ne subissent aucune décomposition appréciable ou que des altérations peu importantes, de la part des rayons lumineux et solaires. Voyons maintenant si les eaux sulfurées calciques se comportent de la même manière.

EAUX SULFURÉES CALCIQUES.

Pendant douze jours nous abandonnons, dans un endroit très-sombre, une bouteille d'eau minérale d'Enghien, telle qu'on la trouve dans le commerce des eaux minérales à Paris : une seconde bouteille est exposée pendant le même temps à l'action combinée de la lumière et du soleil.

Nous remarquons que l'échantillon qui reçoit le contact de la lumière se trouble au bout de quelques jours, tandis que la seconde bouteille, placée à l'ombre, reste parfaitement transparente.

A la fin de l'expérience, l'eau de la première bouteille est analysée et, à notre étonnement, nous ne trouvons plus trace du principe qui la caractérisait ; ainsi, elle n'a plus d'odeur et de saveur sulfhydrique, et l'acétate de plomb la précipite abondamment en blanc.

Au contraire, l'eau exposée à l'ombre possède une odeur et une saveur très-fortes d'acide sulfhydrique et précipite en brun foncé par l'acétate de plomb.

Nous réitérons cette expérience, et nous observons encore que l'eau minérale qui a été mise à l'ombre a conservé toutes ses propriétés physiques et chimiques, tandis que le second échantillon qui a reçu l'action de la lumière et du soleil s'est très-notablement troublé et a complétement perdu son principe sulfureux.

Ainsi, ces recherches démontrent de la manière la plus évidente que les eaux minérales sulfurées calciques, du moins si on prend ici comme type celle d'Enghien, exposées aux rayons lumineux et solaires et à l'abri du contact de l'air, perdent peu à peu leur principe sulfureux au point que l'on ne puisse plus reconnaître l'élément essentiel qui servait dans l'origine à les caractériser.

Tout le monde sait que si, dans les eaux sulfurées sodiques, le principe sulfureux existe à l'état de monosulfure de sodium avec des traces seulement d'acide sulfhydrique, au contraire, on admet que dans les eaux sulfurées calciques, la plus grande partie sinon la totalité du principe sulfureux, consiste en acide sulfhydrique.

Cette différence dans la constitution de ces eaux minérales nous a fait supposer *à priori* que les rayons lumineux et solaires n'avaient pas d'action sur les solutions étendues de monosulfure de sodium et décomposaient, au contraire, en ses éléments l'acide sulfhydrique ; mais disons tout de suite que les expériences ne sont pas venues confirmer cette manière de voir.

Au lieu d'eaux minérales sulfurées, nous avons fait avec l'eau distillée bouillie des solutions contenant des proportions variables mais faibles de monosulfure de sodium, d'une part, et d'acide sulfhydrique, d'une autre part, et les liquides ont été abandonnés comme les eaux minérales naturelles à l'ombre et à l'action des rayons lumineux et solaires ; mais jamais il ne

nous a été permis de rencontrer une différence appréciable dans le degré sulfurométrique de toutes ces solutions.

En présence de résultats aussi concluants on est en droit de se demander maintenant ce que devient, dans les eaux sulfurées calciques soumises aux rayons lumineux et solaires, soit le sulfure de calcium, si on y admet ce sel, soit l'acide sulfhydrique. Ici nous ne pouvons que faire une hypothèse, que nous ne présentons qu'avec la plus grande réserve.

Nous avons dit que les eaux d'Enghien, après leur exposition à la lumière et au soleil, devenaient très-légèrement louches ; le précipité qui se forme dans cette circonstance est tellement minime que nous n'avons pu le retirer pour en faire l'examen. Nous avons cependant quelque lieu de croire qu'il consiste en soufre. Ainsi, sous l'influence des agents physiques que nous venons de nommer, l'acide sulfhydrique des eaux d'Enghien serait donc susceptible de se dissocier en ses deux éléments, c'est-à-dire en soufre qui se précipite et en hydrogène qui reste en solution dans l'eau.

Ces recherches ont eu pour principal but de démontrer que les eaux minérales sulfurées ne peuvent acquérir des degrés supérieurs de sulfuration lorsqu'on les conserve pendant un certain temps dans des vases bouchés hermétiquement ; et cela par la réaction toute spontanée de la matière organique sur les sulfates de ces eaux. Dans l'eau sulfurée d'Enghien, par exemple, nous trouvons réunies toutes les conditions les plus favorables pour que ce genre de réaction s'opère : quantité très-appréciable de matière organique ; quantité pondérable de sulfates alcalins et terreux ; exposition à une température ambiante assez élevée pour favoriser la réduction des sulfates, et cependant, au lieu de la formation d'une plus grande proportion d'acide sulfhydrique ou de sulfure de calcium, nous voyons, au contraire, la totalité de celui qui y était contenu naturellement disparaître tout à fait.

La manière tout à fait différente dont se comportent les eaux sulfurées sodiques et les eaux sulfurées calciques lorsqu'on les soumet comparativement à l'action des rayons lumineux et solaires est une nouvelle preuve de la fixité des premières, fixité qui trace une nouvelle ligne de démarcation entre les unes et les autres.

Comme c'est surtout dans les eaux minérales bicarbonatées, sulfatées et chlorurées que l'on a reconnu quelquefois la formation d'un principe sulfureux, nous croyons que si, dans quelques échantillons d'eaux sulfurées sodiques transportées loin des sources, on a cru admettre sans preuves bien concluantes, il est vrai, une proportion un peu plus élevée de monosulfure de sodium que dans les mêmes eaux prises aux griffons, on doit en attribuer la cause unique au rinçage insuffisant ou incomplet de vases servant à les conserver.

Tous les auteurs ont signalé l'importance que peut avoir un simple fétu de paille, un bouchon de liége ayant antérieurement servi à boucher du vin, pour altérer complétement, au bout de quelque temps, la meilleure eau minérale transportée au loin, de manière à en faire une véritable eau sulfurée.

Nous ne croyons donc pas, contrairement à ce qu'on supposait jusqu'à ce jour, que la *matière organique naturelle* des eaux minérales soit capable de produire le même résultat que les débris de substances végétales qui peuvent rester fixés dans l'intérieur des bouteilles, si celles-ci n'ont été l'objet que d'un rinçage insuffisant. S'il en était autrement, toutes les eaux minérales non sulfurées, dont quelques-unes sont très-riches en matières organiques et en sulfates alcalins, comme les eaux thermales de Plombières, conservées depuis un certain temps dans des vases hermétiquement bouchés, contiendraient constamment de l'acide sulfhydrique ou un sulfure; or, c'est ce que l'expérience ne confirme pas.

Quelques expérimentateurs voient la production artificielle d'un principe sulfureux toutes les fois qu'une eau absorbe plus d'iode qu'au moment où elle jaillit du sol : ainsi, pour eux, il y a eu augmentation du principe sulfureux : 1° dans l'eau de la source du petit Saint-Sauveur, à Cauterets, parce que d'après Buron père, cette eau, chauffée à la température normale d'un bain chaud, a accusé par le sulfuromètre $0^{gr},149$ de sulfure de sodium au lieu de $0^{gr},099$ qu'elle indiquait à la source. 2° L'eau de la source César, à Cauterets, serait, d'après ces auteurs, dans le même cas, parce que Reveil a observé que cette eau, qui marquait à son griffon 82 degrés sulfurométriques, prise ensuite au robinet d'écoulement et transportée dans un *seau*, à Cauterets, marquait 84 degrés. 3° Enfin, les eaux des sources

du Clot et de l'Esquirette aux Eaux-Chaudes, réchauffées artificiellement de quelques degrés seulement et qui ont marqué des degrés un peu supérieurs qu'avant cette opération, deviendraient, comme les précédentes, plus riches en principes sulfureux, et cela parce qu'elles seraient encore sous l'influence d'une véritable continuation du travail de minéralisation qui s'opère dans l'intérieur de la terre.

Nous avons combattu cette hypothèse [1], parce qu'elle est en opposition la plus formelle avec tout ce que nous enseignent les réactions de la chimie, et il est à regretter que les auteurs qui l'ont soutenue n'aient pas compris que leurs résultats étaient subordonnés à l'exactitude du procédé analytique qu'ils ont employé dans cette circonstance.

Tous ces faits nous ont amené à dire que dans les eaux minérales sulfurées sodiques, la matière organique et les sulfates terreux étaient sans doute dans un trop grand état de dilution pour produire des sulfures lorsque ces eaux étaient embouteillées. D'autre part, si les eaux sulfurées augmentent de sulfuration, c'est lorsque les sources sont mal captées ou qu'elles reçoivent des matières organiques différentes de celles des eaux elles-mêmes. Dans tous les cas nous pensons que le sulfuromètre est un moyen impuissant à faire connaître si une eau s'est sursulfurée, parce que les résultats qu'il indique ne peuvent être comparés avec ceux qu'il donne avec les eaux telles qu'elles jaillissent du sol.

## CHAPITRE XIII

### EAUX MINÉRALES PULVÉRISÉES OU POUDROYÉES

Dans le cours de ces dernières années, la thérapeutique hydro-minérale s'est enrichie d'un nouveau mode d'application des eaux sulfurées qui a déjà rendu d'importants services : nous voulons parler de l'eau réduite à l'état de division extrême, pulvérisée ou poudroyée, selon l'expression de M. Sales-Girons.

1. *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, t. XV, p. 96, 1868-1869.

Depuis longtemps on avait cherché à restituer aux vapeurs aqueuses et minérales tous les sels et les matières organiques que les eaux abandonnent par leur dissémination dans l'air. Ainsi, à Lamotte-les-Bains, on avait établi un appareil spécial qui versait avec force de l'eau minérale sur les murs des étuves. Celle-ci se divisait à l'infini et entourait comme d'un brouillard épais les malades, qui se trouvaient ainsi soumis, comme dans un bain ordinaire, à l'action directe de l'eau minérale elle-même.

Le principe une fois posé, il ne s'agissait plus que de l'appliquer de la manière la plus favorable et pour le bien-être des malades et pour la conservation de l'eau minérale; c'est ce qui se trouve réalisé dans la méthode respiratoire que M. le docteur Sales-Girons a fait établir à Pierrefonds-les-Bains (Seine-et-Oise), méthode desservie par l'appareil de l'invention de M. de Flubé.

L'appareil en question a pour effet de faire passer l'eau sulfurée de cette station à l'état de poudre, ou mieux de globules, tout en lui conservant la nature et la quantité des principes qui la minéralisent. Voici par quel moyen MM. Sales-Girons et de Flubé sont arrivés à ce résultat.

Une pompe aspirante et foulante à forte pression, dont le levier est mû par le bras d'un homme de peine, puise, par le côté aspirant, l'eau minérale d'une source. Le côté foulant est muni d'un tube replié sur lui-même en forme de serpentin, et qui plonge dans un bain-marie. Celui-ci est échauffé de manière à élever l'eau minérale qui traverse rapidement le serpentin jusqu'à la température de 35° environ. En sortant du bain-marie, le tube se prolonge jusque dans une pièce spéciale; là, il relie l'appareil pulvérisateur, établi à la manière d'un guéridon et autour duquel viennent se placer les malades.

L'appareil de MM. Sales-Girons et de Flubé se compose en allant de bas en haut, 1° d'un pas de vis qui sert à relier le tube qui conduit l'eau minérale, poussée de bas en haut par la pompe, 2° d'un robinet situé au-dessus qui, étant ouvert, permet à l'eau de monter, 3° d'un cône en métal où se trouvent quatre petits trous ou canaux capillaires, par lesquels l'eau s'échappe au dehors, 4° de quatre disques résistants maintenus par des supports, et sur lesquels viennent se briser avec

une force extrême les filets d'eau qui émanent des orifices capillaires.

Voici alors ce qui se passe : l'eau minérale, poussée avec une pression estimée en moyenne à cinq atmosphères, de bas en haut, jaillit des trous filiformes avec violence, sous l'aspect de jets de liquide non interrompus. Les filets d'eau rencontrant, à 6 ou 7 centimètres et sous un angle variable, les disques métalliques résistants contre lesquels ils se brisent, se divisent à l'infini. L'eau sulfurée se répand dans l'atmosphère environnante sous la forme d'un brouillard, en conservant tous ses principes minéralisateurs à peu près intacts. Dans ce genre de médication, les malades jouissent donc du bénéfice et des gaz et des matières salines dissoutes dans l'eau.

On a adressé à la pulvérisation des eaux minérales certains reproches que nous devons faire connaître.

Le premier consiste dans l'abaissement de température que subissent les eaux thermales, lorsque les appareils les divisent à l'infini.

Tout le monde sait, en effet, que quelle que soit la température de deux corps mis en présence, ils émettent constamment du calorique dans toutes les directions; or, toutes les fois que l'on introduit dans un appareil pulvérisateur de l'eau à une température plus élevée que celle de l'air ambiant, elle doit se refroidir en sortant de l'appareil; de même que si l'eau est froide, elle doit se réchauffer par la pulvérisation. C'est ainsi que M. de Piétra Santa a vu de l'Eau-Bonnes marquant 31°, baisser jusqu'à 18° par le fait de l'abandon de son calorique à l'air, et ne pénétrer dans l'intérieur du corps qu'avec une température de 17° cent. en moyenne [1]. M. Poggiale [2] a également constaté que de l'eau ordinaire qui accusait avant la pulvérisation 49°, et la température de la chambre étant de 16°, celle de l'eau pulvérisée oscillait entre 12 et 16 degrés; enfin ce chimiste a pris de l'eau marquant 3° 1 et, après sa pulvérisation, elle accusait 13 degrés à 30 centimètres de distance, puis 12 degrés à 10 centimètres.

1. De Pietra Santa. *Note sur la pulvérisation des Eaux-Bonnes.* Bulletin de l'Académie du médecine, 1861-1862, t. XXVII, p. 271.

2. Poggiale, *Rapport sur la pulvérisation des eaux minérales.* Bulletin de l'Académie de médecine, 1861-1862, t. XXVII, p. 284.

[illegible] erniers temps, [illegible] appareils indi-

[illegible] nces physiques [illegible] ait dans l'ex- [illegible] es étaient très- [illegible] réclame deux [illegible] tmosphères au [illegible] s délié qu'il soit [illegible] en même temps [illegible] on est parfaite [illegible] roduction dans

[illegible] ncontrées fut de [illegible] ilet d'eau, et ce [illegible] oucher lorsque [illegible] l y est parvenu [illegible] onne toutes les [illegible] u plus petit. On [illegible] qu'un fétu vient [illegible] un centième de [illegible] oduire ainsi une [illegible] acle soit projeté

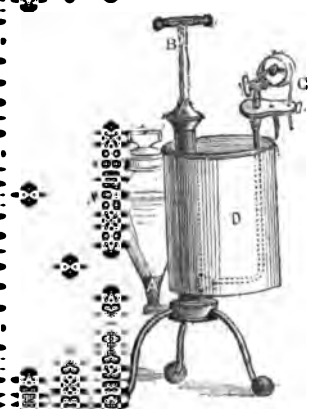



Fig. 21.

[illegible] d'un collecteur

de la poussière qui l'a conduit dans la bouche : le bain-marie D qui entoure le corps de pompe, a pour objet de recevoir de l'eau plus ou moins chaude, selon que l'on veut recevoir la poussière liquide plus ou moins élevée en température dans les voies respiratoires.

M. le docteur Sales-Girons, comme du reste M. Jamin et nous-même, pense que l'eau réduite en poudre à Pierrefonds ne peut pas être confondue avec l'eau en vapeur, et qu'elle doit être regardée comme de l'eau très-divisée ou fragmentaire; mais rien ne s'oppose, il nous semble, à ce qu'on la range parmi l'eau vésiculaire ou mieux globulaire. Il est en effet difficile d'admettre que l'eau minérale projetée dans l'espace avec autant de violence et en raison de l'élasticité de ses molécules, ne subisse pas un mouvement de rotation depuis le moment où elle a reçu le choc des lentilles jusqu'à celui où elle se dépose sur les objets qu'elle rencontre. Toute la différence avec l'eau vésiculaire des brouillards consiste dans le volume des vésicules, qui sont plus grosses dans le premier que dans le second cas. Bien plus, M. Sales-Girons a parfaitement démontré que l'eau poudroyée était à l'état de globules puisqu'il a vu une toile d'araignée exposée dans l'atmosphère aqueuse s'y recouvrir d'une rangée de perles, absolument comme si elle était tendue sur les herbes dans une matinée brumeuse d'hiver.

Quoi qu'il en soit, à l'état fragmentaire ou à l'état vésiculaire, il n'est pas moins vrai que l'eau poudroyée est vraiment digne d'attirer l'attention des thérapeutistes et des chimistes.

Mais une autre question non moins importante au point de vue chimique, se pose d'elle-même : dans quelles limites s'opère la décomposition des eaux minérales pendant leur division à l'infini et au contact de l'air?

Si la pulvérisation de certaines eaux, telles que celles qui appartiennent aux classes des bicarbonatées, des chlorurées et des sulfatées, ne modifie pas d'une manière sensible leur composition, on ne saurait en dire de même des eaux sulfurées parce que l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins ou terreux s'oxydent plus ou moins rapidement à l'air en donnant sans doute naissance à des hyposulfites, à des sulfites et même à des sulfates.

Il semble résulter de là que plus une eau sulfurée est stable, mieux elle résiste aux effets de la pulvérisation.

En effet, Reveil qui a étudié comparativement la décomposition des eaux sulfurées calciques et sodiques pendant leur pulvérisation, a montré que les eaux sulfurées calciques ou sulfhydriquées perdaient considérablement de leur principe sulfureux, tandis que les eaux sulfurées sodiques, telles que, celles de la chaîne des Pyrénées, abandonnaient à peine 2 à 3 pour cent de leur principe sulfureux.

Les expériences de Reveil ont été confirmées par M. Poggiale: ainsi, ce dernier chimiste a trouvé que l'eau d'Enghien, et probablement toutes les eaux qui contiennent de l'acide sulfhydrique, perdaient, en moyenne, 60 pour 100 de ce principe sulfureux, et que les eaux qui renferment du sulfure de sodium, comme celles de Barèges, de Cauterets et de Labassère, n'étaient pas ou peu altérées.

Ajoutons encore que Reveil a trouvé à l'eau des Espagnols, à Cauterets, un degré sulfurométrique plus considérable avant la pulvérisation qu'après, ce qu'il explique, soit par une concentration du liquide pendant la division de l'eau, soit par le mode d'analyse employé pour constater ce résultat. On voit par ces dernières observations que les eaux sulfurées sodiques réduites à l'état fragmentaire ou vésiculaire par des appareils bien appropriés constituent encore des agents médicamenteux d'une certaine valeur.

# CHAPITRE XIV

## MÉTAMORPHISME DES ROCHES PAR LES EAUX MINÉRALES

Certaines roches portent la trace évidente des modifications qui se sont produites sur elles, postérieurement à leurs dépôts, et c'est pour qualifier ce changement que les géologues et les minéralogistes ont créé le mot spécial de *métamorphisme* : c'est ainsi que quelques bancs calcaires se chargent, par places, de

1. Reveil, *Annales de la Société d'hydrologie* 1861-1862, t. VIII, p. 122.

magnésie et se transforment en dolomie ; d'autres fois, c'est le zinc, au lieu de la magnésie, qui remplace une partie de la chaux, et l'on a ainsi des gisements de calamine. Ce nouveau minerai de zinc reproduit fidèlement les caractères extérieurs habituels à la roche calcaire, à ce point que l'analyse chimique et la vérification de la densité permettent seuls de les distinguer.

C'est là un des genres de métamorphisme.

Plusieurs roches feldspathiques, par leur structure compacte, par les cristaux de diverse nature dont elles sont pénétrées, et qui sont noyés, en quelque sorte, dans la masse, offrent tous les caractères de roches porphyriques placées souvent dans leur voisinage, et dont l'origine est certainement éruptive. Mais, lorsqu'une carrière vient à être ouverte pour l'exploitation de ces roches, on y rencontre les empreintes de végétaux dont l'état de conservation est souvent remarquable, et qui attestent d'une manière irrécusable leur formation par voie de sédiment : ces exemples sont fréquents dans la chaîne des Vosges, particulièrement aux environs de Thann, de Guebwiller, de Massevaux, etc.

Dans ce deuxième cas, le métamorphisme s'est opéré d'une manière plus complète puisqu'il a modifié d'une façon profonde les caractères extérieurs de la roche, et on peut se demander si l'introduction de la silice n'a pas été la cause qui a le plus efficacement contribué à la formation de ces cristaux et au changement si radical de la structure.

Si ces altérations de la roche primitive sont incontestables, il règne encore une grande obscurité sur la façon dont elles ont pu se produire ; tantôt on a supposé que la chaleur émise par les roches éruptives du voisinage, les gaz, les vapeurs aqueuses plus ou moins imprégnées de matières minérales, avaient été les agents de cette tranformation : tantôt on a admis que l'eau elle-même avait introduit ces nouvelles substances et favorisé leurs combinaisons.

L'étude attentive des sources minérales, la recherche de leurs gisements et de leurs conditions d'émergence ont fourni, à cet égard, des indications précieuses. C'est ainsi que l'on a pu différencier les substances qui accompagnaient certains gîtes minéraux de celles que les eaux minérales avaient déposées comme résultat d'une action lente, continue, et qui s'est perpétuée jusqu'à nos jours.

Dans les travaux considérables que M. Jutier, ingénieur des mines, a exécutés à Plombières [1] pour poursuivre les sources au travers du granit d'où elles émergent, il a pu constater que les eaux arrivaient au jour par des fentes qu'elles avaient tapissées de cristaux de quartz, de spath fluor, représentant quelques-uns des matériaux qui font partie de la composition des eaux thermales elles-mêmes. Des couches de 10 à 15 centimètres d'halloysite remplissaient encore ces filons, et on aurait pu les confondre avec celles qui accompagnent, dans le Périgord, les gisements de fer et surtout de manganèse des environs de Thiviers et de Nontron : pour compléter l'analogie, cette halloysite était pénétrée de veinules noires de Braunite. Le granit, généralement compacte, était profondément décomposé au voisinage de ces filons, et il semblait que l'eau minérale lui avait en quelque sorte servi de véhicule, pour déplacer la silice de son gisement primitif et l'entraîner dans d'autres combinaisons.

Dans les alluvions anciennes, inférieures aux travaux romains, et depuis longtemps traversées par les sources thermales de Plombières, on trouvait de longues traînées d'une argile rougeâtre, fortement alumineuse, représentant une sorte d'halloysite plus grossière et en voie de formation.

Ces dépôts appartiennent assurément à l'époque géologique, mais l'action des sources thermales sur les objets placés à leur portée par les Romains, témoignaient hautement que cette action se poursuivait encore de nos jours.

Les masses de béton que ces puissants constructeurs avaient déposé pour se rendre maîtres des sources de Plombières, offraient une solidité exceptionnelle, mais seulement dans les parties imprégnées par l'eau minérale. Dans les portions assez rares qui avaient été soustraites à son action, on ne trouvait qu'un mélange, presque sans consistance, de briques mal cuites et de chaux de qualité médiocre : la brique elle-même, lorsqu'elle se trouvait seule plongée dans l'eau minérale n'avait rien qui rappelât, il s'en faut, le caractère indestructible des travaux de cette époque.

L'examen plus approfondi du béton rendait compte de cette différence : ces eaux, riches en silice, mises en présence de cette

1. *Annales des mines*, t. XV, p. 547.

agglomération de chaux et de briques, les avaient modifiés, on peut dire métamorphosés : la brique au lieu d'être grenue avait une structure homogène, compacte et une cassure à angles vifs et tranchants ; les petites vacuoles qui y avaient été creusées étaient tapissées de traînées d'une matière siliceuse, blanchâtre, sur laquelle se détachaient, tantôt de petites masses globuleuses, hyalines de quartz, tantôt de cristaux translucides, carrés, à facettes très-régulières, et ayant quelques millimètres de hauteur. Ces cristaux appartenant à la classe des zéolithes, étaient identiques avec ceux dont on a constaté la présence dans les laves et les scories volcaniques.

Les faits signalés à Plombières par M. Jutier ont une importance considérable pour l'hydrologie, en ce qu'ils nous font assister à la formation des espèces minérales, dans une sorte de laboratoire, où les réactions sont tellement lentes qu'il serait impossible d'en saisir le cours, même à la suite d'une longue série d'années. Il a fallu des siècles accumulés pour que les résultats de ce travail fussent sensibles à nos yeux, et qu'ils aboutissent à la formation de cristaux microscopiques, mais ils nous mettent sur la voie de ce qui pourrait advenir d'une action du même genre prolongée pendant ces périodes zoologiques dont les plus récentes remontent à une époque qui défie tous les calculs.

Mais le métamorphisme des roches peut aussi se produire dans un temps relativement court si certains principes constituants des eaux minérales ont, pour les substances minérales, directement ou indirectement des affinités spéciales, en voici un exemple [1] : la source sulfurée d'Uriage émerge d'un rocher situé à l'extrémité d'une galerie de 300 mètres de longueur. Cette galerie, ne recevant qu'une ventilation incomplète, est fortement imprégnée de gaz sulfhydrique, et l'air en est d'autant plus saturé qu'on se rapproche davantage du point d'émergence de la source, aussi, dans certaines conditions atmosphériques, principalement au moment des orages, il devient difficile d'y pénétrer avec une bougie allumée.

1. Lefort et Doyon. *Etudes chimiques, physiologiques et thérapeutiques sur les eaux minérales d'Uriage (Isère).* (*Annales de la société d'hydrologie médicale de Paris*, 1864-1865, t. XI, p. 194.)

Sur les parois intérieures de cette galerie, et surtout dans sa partie inférieure, la plus exposée à l'action de l'acide sulfhydrique, on remarquait, en 1864, de magnifiques cristaux blancs lanugineux, prismatiques, excessivement déliés, formés de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau avec des proportions notables de sulfates de potasse, de chaux et de magnésie.

Ces sels se sont évidemment formés par l'acide sulfhydrique que l'oxygène de l'air a converti en acide sulfurique et dont les bases provenaient de la décomposition des silicates de la roche.

# CHAPITRE XV

## ACTION DES EAUX MINÉRALES SUR LES MÉTAUX USUELS

Les réactions chimiques qui interviennent, lorsque les eaux minérales, considérées à leurs griffons, c'est-à-dire à leur température native, séjournent pendant un certain temps sur les métaux les plus usuels, comme le plomb, le cuivre et ses alliages, le zinc, la fonte, n'ont été l'objet que d'un petit nombre d'observations jusqu'à ce jour. Les substances nouvelles qui se forment dans cette circonstance méritent cependant d'être connues, en raison de l'emploi journalier des métaux servant à aménager, à conduire et à distribuer les eaux minérales dans les établissements thermaux.

Les eaux sulfurées sont celles qui attaquent le plus rapidement ces métaux : après quelques instants de contact seulement, il se forme des sulfures insolubles qui adhèrent fortement aux points où ils se sont fixés et qui garantissent indéfiniment le métal de toute réaction ultérieure, de la part de l'eau minérale. C'est ainsi que des conduites en plomb, et même en fonte, peuvent servir au transport des eaux sulfurées, sans qu'on ait à redouter la décomposition des principes qui les caractérisent à leurs griffons.

Les eaux minérales bicarbonatées réagissent beaucoup plus lentement que les eaux sulfurées sur les métaux usuels, sur-

tout si l'oxygène de l'air n'intervient pas. Mais dès que les métaux reçoivent à la fois, et le contact de l'air, et le contact de l'eau minérale chargée d'acide carbonique ou de bicarbonates, il se produit d'abord un oxyde qui, à son tour, passe à l'état de bicarbonate plus ou moins soluble dans la masse du liquide. A ce point de vue les conduites de plomb, et surtout de cuivre, ne sauraient trop être bannies des établissements qui exploitent les eaux minérales destinées à la boisson. Tout le monde sait qu'un arrêté de police défend, de la manière la plus formelle, l'emploi de tubes de plomb dans les syphons des eaux dites de Seltz, parce qu'il a été reconnu qu'à la longue, il se produisait, dans ces appareils, des quantités très-pondérables de céruse.

Nous avons étudié, avec M. Jutier, les composés qui prennent naissance lorsque certains métaux tels que le fer, le plomb et le cuivre pur ou allié, sont abandonnés pendant longtemps à l'action des eaux thermales de Plombières; et voici le résultat de nos recherches.

*Fer*. Deux vases de fer battu, non étamés et neufs, ont été abandonnés, en 1857, pendant quatre mois dans l'hypocauste du bain romain : au bout de ce temps le fer avait subi une altération profonde : il avait complétement perdu, même dans le milieu de son épaisseur, sa nature métallique; il s'était formé une couche considérable d'une matière rouge ressemblant à du sesquioxyde de fer, et disposé sur toute la surface des vases en concrétions abondantes, tandis que les parties métalliques qui avaient résisté, avaient pris une structure feuilletée rappelant l'origine et le mode de fabrication de la tôle. Ces feuillets se brisaient facilement sous les doigts et se réduisaient en poussière.

La substance que nous avons obtenue ainsi se présentait sous la forme d'une poudre d'un rouge sale, d'une grande ténuité, complétement insoluble dans l'eau et partiellement soluble dans les acides minéraux concentrés, sans dégagement de gaz acide carbonique. Son analyse nous a montré qu'elle était composée ainsi :

| | |
|---|---|
| Acide silicique . . . . . | 22,12 |
| Oxyde ferrique . . . . . | 59,82 |
| Eau et matière organique . . . . | 18,06 |
| | 100,00 |

Il est digne de remarque que ce silicate de fer, formé en quelque sorte sous les yeux, ait la même composition que la Cronstedtite, qui contient en moyenne :

| | |
|---|---|
| Acide silicique | 22 |
| Oxyde de fer | 58 |
| Eau | 10 |
| Magnésie et oxyde de manganèse | 10 |
| | 100 |

*Plomb*. Le plomb se laissait attaquer moins facilement que le fer par les sources de Plombières : les tuyaux récents qui avaient été en contact pendant tout l'été avec l'eau minérale, n'étaient pas sensiblement altérés. Mais M. Jutier a trouvé dans des fouilles plusieurs tuyaux noyés dans le béton romain qui avaient éprouvé une altération profonde. Le métal était recouvert extérieurement et intérieurement d'une couche de 1 à 2 millimètres d'une matière grisâtre, dure, compacte composée surtout de sulfate, de carbonate et de silicate de plomb.

Le plomb métallique interposé entre ces deux couches de sels, se divisait en fragments menus sous les doigts.

*Cuivre* et *alliages*. Les alliages de cuivre et d'autres métaux employés pour la fabrication des monnaies étaient plus ou moins altérés, suivant leur composition.

Dans l'ancien puits, dit des *médailles*, découvert en 1818, M. Jutier a trouvé des médailles qui avaient été complétement transformées en une masse cristalline, d'un vert bleuâtre, à cassure grenue à l'extérieur, presque esquilleuse et d'un éclat gras vers le centre ; souvent aussi on ne retrouvait plus la moindre parcelle de métal lorsque la transformation avait été complète.

Un échantillon de cette matière tout à fait privée de métal, nous a donné à l'analyse, indépendamment de petites quantités de zinc et d'étain :

| | |
|---|---|
| Acide silicique | 31,71 |
| Oxyde de cuivre | 47,51 |
| Eau | 20,78 |
| | 100,00 |

Il s'était donc formé un silicate de cuivre aux dépens de l'acide silicique des eaux, et, chose digne de remarque, ce sel se rapprochait beaucoup de la composition de plusieurs variétés de silicates de cuivre naturels.

# CHAPITRE XVI

## EAUX MINÉRALES ARTIFICIELLES

L'origine de la préparation des eaux minérales artificielles remonte à plus de deux siècles, puisque, vers l'année 1627, on voit déjà les auteurs se livrer à la publication de traités spéciaux sur la matière. Mais, comme les idées empiriques de tout le XVII^e siècle, et d'une grande partie du XVIII^e siècle, n'étaient guère faites pour résoudre l'un des plus grands problèmes de la nature, il en résulte que l'imitation des eaux minérales naturelles n'était, par le fait, qu'un assemblage de substances parfois les plus étrangères aux eaux elles-mêmes.

L'époque véritable de la préparation rationnelle des eaux minérales artificielles date des premiers travaux qui ont été entrepris pour connaître l'origine, la compositton et les propriétés de l'acide carbonique. Ainsi, vers l'année 1770, le chimiste suédois Bergmann, se livrant à l'étude de l'*acide aérien*, qui reçut dans la suite le nom d'acide carbonique, reconnut que ce gaz n'avait de saveur que lorsqu'il était dissous dans l'eau. « Devenu plus concentré et moins volatil dans cette combinaison, dit Bergmann, il affecte la langue d'une légère saveur aigrelette, assez agréable : c'est là le véritable esprit des eaux minérales froides acidules. C'est par son moyen, et en ajoutant quelques sels dans une juste proportion, qu'on imite parfaitement les eaux de Seltz, de Spa et de Pyrmont. Je fais usage de ces eaux artificielles depuis huit ans, et j'en éprouve les plus heureux effets [1]. »

D'après l'affirmation de Bergmann, la découverte de l'eau gazeuse, employée comme eau médicinale, remonterait au moins à l'année 1766. Deux années après, pendant l'été de 1768, Priestley ne connaissant pas les expériences de Bergmann, qui, il est vrai de le dire, ne les avait pas encore publiées, arri-

1. Bergmann, *Opuscules chimiques et physiques*, trad. par M. de Morveau. Dijon, 1780, in-8°, vol. 1.

vait à des résultats à peu près semblables, en saturant de l'eau avec du gaz carbonique provenant d'une cuve en fermentation dans une brasserie.

Pendant de longues années, les eaux minérales artificielles ont occupé une grande place dans la thérapeutique, et la confiance qu'on avait dans leurs propriétés paraissait d'autant plus méritée, qu'une commission nommée par l'Institut avait déclaré en 1799, par l'organe de Vauquelin, que l'*art pouvait imiter la nature dans la préparation des eaux minérales artificielles*. Mais il faut dire aussi qu'à l'époque où cette commission formulait son opinion, la manière dont on analysait les eaux, en général, était bien différente de celle que nous suivons aujourd'hui : on faisait évaporer les eaux à feu nu ou dans des appareils distillatoires, on recueillait les dépôts successifs qui se formaient, et on concluait à la présence des sels minéraux par la nature des produits que l'on séparait les uns des autres au moyen de l'alcool, de l'éther et des acides faibles : il est certain que s'il eût été donné à Vauquelin d'assister aux progrès ultérieurs de l'hydrologie, il n'eût pas manqué de considérer la synthèse des eaux minérales naturelles comme chimiquement impossible.

Les formules qui ont servi jusqu'à ce jour à préparer les eaux minérales artificielles sont aussi nombreuses que variées parce que chaque fabricant, mettant à profit les travaux les plus récents et les plus autorisés de la chimie hydrologique, faisait subir sans cesse à ces liquides des changements qui avaient pour but de les rapprocher le plus possible des eaux minérales naturelles.

Mais en même temps il était possible de remarquer que, plus on portait d'attention sur les propriétés physiques, chimiques et thérapeutiques des eaux minérales naturelles; plus les communications des centres de population avec les localités où se trouvent les sources devenaient faciles, moins les eaux minérales artificielles étaient recherchées.

Malgré l'espèce de discrédit dans lequel ces agents médicamenteux tombent chaque jour, quelques auteurs considèrent néanmoins qu'il est encore possible, en s'étayant des analyses hydrologiques récentes, de composer des eaux minérales artificielles, se rapprochant *autant que faire se peut* des eaux naturelles et appelées à *remplacer dans de certaines limites* l'usage des

eaux naturelles, soit pour la boisson, soit pour les bains. Tel est le motif qui, malgré une opinion contraire, émanant d'une commission spéciale, a fait inscrire, dans la dernière édition du codex officiel, les formules d'un certain nombre de préparations désignées par les noms propres des sources auxquelles on les rattache.

Voici cependant dans quels termes cette commission, nommée par la Société de pharmacie de Paris, pour étudier préalablement la question, avait fait connaître, dans un premier rapport[1], le résultat de ses expériences.

L'imitation même approximative des eaux minérales naturelles est-elle possible ?

Pour répondre avec avantage à cette première question, il faut se représenter, au point de vue chimique, une eau minérale naturelle comme une solution de gaz, de sels et de matière organique dont la nature et la proportion varient avec le sol qui la fournit, avec la profondeur du terrain d'où elle émerge, et enfin selon le calorique qui a présidé à sa constitution ; mais de quelle nature sont tous ces sels et cette matière organique? Voilà où commence l'incertitude pour l'analyste et même pour le médecin.

Prenons comme exemples les deux grandes classes des eaux bicarbonatées et des eaux sulfurées sodiques.

Dans les premières, la proportion de la soude, de la chaux et de la magnésie est telle, qu'en raison même du grand excès d'acide carbonique, on peut supposer que ces alcalis s'y rencontrent à l'état de bicarbonates, du moins pour la plus grande partie, mais comment interpréter le mode d'union naturelle des autres oxydes avec les autres acides trouvés par l'analyse ? ici, pourvu que l'on tienne compte de la solubilité relative des sels, toutes les hypothèses peuvent être adoptées, et rien ne s'oppose, *théoriquement parlant*, à ce qu'une partie de l'acide carbonique, et la totalité des acides sulfurique et chlorhydrique soient combinés avec la soude et la potasse, ou avec la potasse et la magnésie.

Dans les eaux sulfurées sodiques, comme la proportion des

1. Rapport de la commission d'étude chargée d'étudier la question des eaux minérales artificielles au point de vue de la révision du Codex, composée de MM. Chatin, Poggiale et Lefort, rapporteur (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. XXXIX. 1861, page 127.)

principes minéraux et autres est généralement moins grande que dans les eaux bicarbonatées, le même problème se présente, mais hérissé de plus de difficultés. Ainsi, on admet que les eaux sulfurées de la chaîne des Pyrénées renferment du sulfure de sodium, mais les autres bases, telles que la potasse, la chaux et la magnésie peuvent aussi revendiquer des proportions équivalentes de soufre pour se transformer en sulfures de potassium, de calcium et de magnésium.

On le voit donc déjà, l'imitation des eaux minérales naturelles en ce qui concerne les principes minéraux dominants, laisse dans l'esprit un premier doute qui va en augmentant à mesure qu'on s'adresse aux matières salines, considérées peut-être à tort comme secondaires : mais il ne peut en être autrement puisque l'analyse pratique ne permet pas de découvrir sous quelle forme existent tous les sels dans les eaux minérales, et ensuite parce que chaque opérateur représente à sa manière le résultat qu'il a obtenu.

On peut poser en principe qu'en fait d'eau minérale naturelle, aucune substance n'est indifférente à sa composition, et que vouloir soustraire une seule matière minérale, c'est chercher à modifier les propriétés de cet agent thérapeutique. Mais si l'art était capable de former des eaux minérales de toutes pièces et d'après les données les plus récentes de la chimie, il faudrait encore tenir un compte sérieux, non-seulement de la quantité des sels prédominants, mais encore de toutes les matières que l'analyse décèle dans les sources, soit en proportions très-minimes, soit à l'état de traces; tels sont l'arsenic, l'iode, le brome, le fluor, le cœsium, le rubidium, le manganèse, l'alumine, la strontiane, et les acides nitrique et phosphorique. On en a du reste si bien reconnu l'impossibilité, que les formules les plus récentes d'eaux minérales artificielles ne font pas mention de toutes ces substances qui sont cependant douées de propriétés physiologiques caractéristiques.

Il en est de même de la silice et des silicates que toutes les eaux minérales naturelles contiennent en proportions souvent assez considérable et que l'on a peut-être tort de considérer comme inactifs.

Parlerons-nous encore des matières organiques si peu connues maintenant, et que parfois, dans les bains artificiels de

Plombières, par exemple, on remplace par de la gélatine; mais rien ne rapproche la matière organique azotée et soluble des sources de Plombières avec de la gélatine, qui appartiennent l'une au règne végétal, du moins on le suppose, l'autre au règne animal.

En résumé, disions-nous, donner le nom d'eau minérale artificielle à une solution de sels minéraux admis beaucoup plus par la théorie que par l'analyse pratique dans les eaux naturelles; c'est vouloir aller au delà de ce que la chimie peut entreprendre; c'est propager en médecine des erreurs qu'il est temps de faire disparaître; c'est enfin faire supposer que les eaux naturelles ne doivent leurs propriétés qu'à la présence et à la quantité de quelques sels particuliers, alors qu'il est reconnu que c'est par l'ensemble des substances minérales et organiques que les sources acquièrent toutes leurs vertus.

Voilà à notre avis toute la question et voilà ce qui nous fait poser en principe que la synthèse des eaux minérales naturelles, même très-approximative, est aussi impossible à réaliser que celle des principes organisés. C'est qu'il s'agit dans cette circonstance de surprendre les secrets de la nature, et malheureusement les moyens que celle-ci emploie ne sont pas du ressort de ceux que l'homme est appelé à découvrir.

En rayant du langage hydrologique et médical cette expression d'*eaux minérales artificielles*, on est d'abord conséquent avec ce que l'on sait de la constitution et de l'imitation des eaux minérales naturelles, et ensuite on ne laisse plus croire aux malades qu'avec ces substances salines ou gazeuses, ils suppléent à l'usage des eaux naturelles elles-mêmes. Nous ne voyons d'exception à faire que pour l'eau de Sedlitz dont le nom est consacré depuis un temps très-long, et parce que le sulfate de magnésie est vulgairement connu sous le nom de sel de Sedlitz, puis pour les eaux douces sursaturées de gaz carbonique et les eaux ferrugineuses que la simplicité de leur composition place en dehors des eaux minérales artificielles proprement dites.

### Eaux gazeuses.

On rapporte que l'eau gazeuse simple aurait été préparée en France, pour la première fois, en 1775, par Venel, professeur de médecine à Montpellier, en ajoutant à l'eau ordinaire des corps capables de produire un gaz effervescent, tels que le bicarbonate de soude et l'acide citrique ou tartrique. Mais il est évident que l'histoire de l'acide carbonique était alors trop imparfaite pour faire supposer que Venel se rendait compte de la réaction qui intervenait dans cette circonstance.

La fabrication de l'eau gazeuse simple constitue maintenant une branche d'industrie considérable qui, avec des appareils divers, conduit toujours au même but, c'est-à-dire à dégager l'acide carbonique du carbonate de chaux (marbre blanc, de préférence à la craie) par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique, à faire subir au gaz des lavages successifs afin de le purifier des matières étrangères qu'il entraîne, et enfin à le dissoudre dans l'eau sous l'influence d'une pression variable mais facile à déterminer.

Dans des cas particuliers, très-rares il est vrai, on recueille dans des gazomètres le gaz carbonique qui se dégage spontanément des sources et on le fait servir ensuite à la préparation de l'eau gazeuse, ainsi que nous venons de le dire. A Saint-Alban, par exemple, le gaz carbonique qui provient des sources est d'une pureté telle que son lavage préalable est à peine nécessaire.

Il serait à désirer que les fabricants d'eau dite *de Seltz* fussent astreints à donner seulement le nom d'*eau gazeuse* à l'eau sursaturée de gaz carbonique, par ce moyen on arriverait insensiblement à faire disparaître du langage ordinaire l'expression impropre d'eau de Seltz assignée à cette solution.

### Eaux ferrugineuses.

Depuis très-lontemps on sait que lorsqu'on abandonne du fer métallique très-divisé dans de l'eau gazeuse, il se produit d'abord aux dépens de l'oxygène dissous dans l'eau, une petite quantité d'oxyde de fer; mais bientôt il y a une décomposition de l'eau, et tandis que de l'hydrogène est mis en liberté, il se forme du bicarbonate de protoxyde de fer.

[illegible] ur la formule d'une *eau* [illegible] connu qu'un litre d'eau [illegible] six atmosphères pou- [illegible] atre à trente-six heures [illegible] ydrogène ; mais il con- [illegible] ntration la solution de [illegible] rès-peu stable, et que, [illegible] sée à l'air, elle dépose [illegible] roportion de fer réduit [illegible] est très-prompte : [illegible] l'eau ferrée, n'est [illegible] de fer qui [illegible] de l'acide carbonique

[illegible] par l'hydro- [illegible] une combinaison [illegible] carbonique, nous pré- [illegible] qui se dissout [illegible] par l'hydro- [illegible] de pureté. [illegible] une eau ferrugi- [illegible] de fer sulfate et [illegible] que l'indiquent [illegible]

[illegible]

ont reconnu l'extraction de tous les sels contenus dans les eaux minérales et avec l'arrangement moléculaire assigné à chacun d'eux par la nature comme une opération au-dessus de nos moyens ordinaires ; d'une autre part, on peut poser en principe que toute eau minérale qui subit l'action d'une température même modérée, et à plus forte raison une concentration profonde, perd par cela même son caractère d'eau naturelle et ne peut plus être considérée que comme une solution de sels artificiels, puisque le mode de combinaison des acides avec les bases a été complétement interverti par l'évaporation du liquide et la volatilisation des gaz.

Nous concluons donc de cette observation que les eaux mères et les sels extraits par la chaleur des eaux minérales, malgré leur origine première, ne sont que des produits artificiels.

Les eaux-mères dont la médecine thermale fait assez souvent usage, surtout en Allemagne, sont le plus généralement le résidu de la concentration de certaines eaux très-riches en chlorures afin d'en retirer le chlorure de sodium destiné à la consommation générale.

Les centres principaux où se pratique ce genre d'industrie sont situés à Salins (Jura), et à Nauheim et à Creuznach, en Allemagne, où les eaux mères portent le nom de *Mutter-l'aüge* [1].

La manière dont on obtient les eaux-mères varie suivant le degré de minéralisation de l'eau : voici, d'après M. Germain, comment on les prépare à Salins. L'eau salée obtenue de forages artésiens, aux dépens de cours d'eau souterrains qu'alimentent en partie au moins les eaux de pluie venant laver le banc de sel gemme, mais qu'il serait possible, s'ils venaient à manquer, de remplacer par des prises d'eau artificielles, est envoyée directement dans les chaudières, où plusieurs évaporations successives laissent des eaux-mères, dont la plus grande partie est employée à l'extraction de nouveaux sels, tels que les sulfates de soude, de potasse, de magnésie ; les chlorures de potassium et de magnésium, etc., mais en partie aussi destinées aux usages médicaux.

Sur 100 kilogrammes de sel fabriqués on obtient 10 kil. d'eaux

1. Voyez *Dictionnaire des eaux minérales*, art. Creuznach, Nauheim et Salins.

mères qui, d'après M. Favre, sont composées en grande partie de chlorure de sodium.

A Creuznach, les eaux étant moins saturées de sel que celles de Salins sont d'abord concentrées à l'air libre en leur faisant parcourir des bassins munis de fascines. C'est seulement lorsque le liquide marque de 18 à 22° de concentration qu'il est reçu dans une chaudière, où, par l'ébullition, on le porte au degré nécessaire pour en retirer le sel marin que l'on abandonne au repos afin d'en obtenir des cristaux. La partie qui refuse de cristalliser constitue l'eau-mère composée surtout de chlorure de calcium.

Les eaux mères ont pour caractères généraux d'être jaunes ou brunâtres et de posséder une légère odeur de marée. Leur saveur est âcre et très-salée, leur densité varie entre 1,2 à 1,4 suivant la quantité de matériaux qu'elles contiennent.

Les sels minéraux que l'analyse y découvre en quantité la plus considérable, par rapport à ceux qui se trouvent dans les eaux, sont :

| | |
|---|---|
| Les chlorures. . . . . | de sodium.<br>de magnésium. .<br>de calcium.<br>de potassium. |
| Les iodures et les bromures. . | de sodium.<br>de magnésium. |

A côté des eaux mères proprement dites, se placent les bains de mer concentrés introduits depuis quelques années dans la pratique médicale par M. Moride, pharmacien à Nantes.

L'eau de mer, par sa nature spéciale, se prête beaucoup mieux que les eaux minérales proprement dites à une évaporation profonde. En effet, quel que soit le mode de concentration, le sel dominant, le chlorure de sodium et les autres principes minéraux peuvent se trouver à peu près dans le même état que dans l'eau naturelle.

M. Moride fait évaporer l'eau de mer à une température très-basse, et, d'après ses calculs, 5 kilogrammes du produit de la concentration saline demi-liquide sont l'équivalent en principes minéraux de 150 litres d'eau de l'Océan. En dissolvant cette quantité de matières salines dans un volume d'eau ordinaire nécessaire pour un bain, on reconstitue presque un bain de mer naturel.

### § II. — Sels extraits des eaux minérales.

Dans certaines circonstances, on fait évaporer les eaux minérales jusqu'à siccité afin d'en faciliter le transport. Ces sels redissous dans l'eau ordinaire servent à préparer des bains minéraux à distance, mais comme pendant la concentration du liquide on a éliminé certains principes que la médecine a intérêt à y conserver, on procède d'une manière différente à leur extraction. Nous citerons, comme exemple, les sels de Vichy qui se préparent de la manière suivante.

Et d'abord on doit se rappeler que les sources de Vichy contiennent en moyenne par litre 8gr, 24 de sels et de gaz, parmi lesquels le bicarbonate de soude figure pour 4gr, 82. Malgré cette faible minéralisation, comparée à celle des eaux salines qui servent par le même procédé à la préparation du sel marin, on a pu fabriquer du sel de Vichy au même prix ou à peu près que celui du bicarbonate de soude ordinaire.

Un vaste réservoir occupant la partie supérieure du laboratoire de l'établissement reçoit l'eau des sources de la Grande-Grille, du Parc, de Mesdames, des puits Carré et Chomel.

Deux appareils composés chacun de quatre chaudières en tôle, disposées en gradins de manière à faciliter, suivant la température du liquide, la précipitation et la décantation, permettent d'exécuter deux opérations sans discontinuité ni perte de calorique. Au-dessous de ces chaudières règne un foyer qui s'étend dans toute la longueur des appareils.

L'eau minérale arrive directement du réservoir à la chaudière la plus éloignée de la sole du foyer et passe successivement dans les chaudières suivantes, en laissant déposer dans chacune d'elles, selon la température que le liquide subit, des sels insolubles parmi lesquels domine le carbonate de chaux. Dans les deux premières chaudières, c'est-à-dire celles qui reçoivent plus directement l'action de la chaleur, le liquide est en pleine ébullition, et on le concentre jusqu'à ce qu'il marque 23 ou 25°, suivant l'état de l'atmosphère.

La solution saline concentrée, éclaircie et encore chaude, se rend à l'aide de tuyaux métalliques dans de vastes cristallisoirs placés dans les caves du laboratoire. Elle est abandonnée

à elle-même jusqu'à ce qu'elle refuse de fournir des cristaux ; ceux-ci sont égouttés légèrement, réunis en petites masses et transportés dans la chambre à saturation qui reçoit par sa partie inférieure le gaz carbonique provenant du puits Carré. Pendant cette opération, le carbonate neutre et le sesquicarbonate de soude passent à l'état de bicarbonate, tandis que l'eau d'hydratation de la masse saline s'écoule entraînant avec elle la plus grande partie des sulfates, chlorures, etc., qui ont cristallisé avec les sels sodiques. On porte le sel dans une étuve à air chaud jusqu'à ce qu'il soit complétement sec, et on l'utilise ensuite pour les pastilles et pour les sels pour boissons, etc., c'est ce que la compagnie fermière désigne sous le nom de *sels minéraux naturels de Vichy*.

Une analyse de ces sels nous a fourni le résultat suivant, en opérant sur deux échantillons provenant de cristallisations successives et ayant des propriétés physiques différentes :

| | N° 1 sel léger. | N° 2 sel lourd. |
|---|---|---|
| Bicarbonate de soude | 77,6873 | 72,9166 |
| — de potasse | 2,9065 | 2,4427 |
| — de magnésie | 0,0662 | 0,0679 |
| Sulfate de chaux | 0,7656 | 0,8722 |
| — de soude | 0,3843 | 0,1083 |
| Chlorure de sodium | 0,6677 | 1,0405 |
| Silicate de soude | 1,1364 | 1,3815 |
| Peroxyde de fer | 0,0011 | 0,0012 |
| Eau | 16,3749 | 21,1741 |
| | 100,0000 | 100,0000 |

Si l'on restitue par le calcul les deux équivalents d'eau appartenant toujours au bicarbonate de soude, on voit par ces deux analyses que les sels de Vichy ne sont presque composés que de bicarbonate de soude et qu'ils ont une certaine analogie avec le sel fabriqué sur une grande échelle, tel en un mot que les arts le livrent au commerce. Dans tous les cas, et considérés dans leur ensemble, ils s'éloignent assez de l'eau de Vichy pour qu'on ne puisse leur conserver comme on l'a fait jusqu'à présent, le nom de *sels naturels*, puisque c'est par l'artifice qu'on les obtient.

E. Millon avait conseillé de faire évaporer jusqu'à siccité et avec tout le soin possible l'eau minérale chlorurée de Bourbonne-les-Bains et de faire servir le produit salin qui en résulte

comme condiments médicamenteux à la place du sel de cuisine [1].

D'après Millon, le *sel de Bourbonne* qui renferme tous les principes minéralisateurs de l'eau thermale, possède une saveur agréable, et il est constitué de telle manière qu'on peut faire pénétrer, dans l'alimentation d'un jour, les principes actifs contenus dans 2 et même 3 litres d'eau minérale. En effet, les sels qu'on extrait d'un litre d'eau de Bourbonne pesant 7gr.5, 2 litres 1/2 d'eau fournissent l'équivalent du sel marin que chaque individu incorpore aux aliments d'un jour.

# CHAPITRE XVIII

## EAUX DE MINES

Les eaux de mines sont le résultat des infiltrations supérieures au travers de gisements de substances minérales et métalliques. Mais cette espèce de lixiviation ne se borne pas seulement à saturer l'eau des principes qu'elle trouve dans son passage, elle facilite encore les réactions des matières minérales soit par elles-mêmes, soit par l'air et les gaz que le liquide renfermait au départ ou qu'elle absorbe dans son parcours.

C'est assez dire que les eaux de mines ont toujours des rapports intimes avec les terrains d'où elles sourdent; mais soumises plus ou moins directement à toutes les intempéries des saisons, leur température qui est généralement assez basse, est aussi variable que la quantité de matières minérales et autres qu'elles tiennent en dissolution.

Ces eaux sont parfois tellement saturées de substances minérales qu'elles recouvrent le sol avoisinant de dépôts composés le plus généralement de carbonate de chaux : on y retrouve aussi du sulfate de baryte, comme à Pont-Gibaud, du sulfate de chaux, de la silice, des carbonates et des oxydes de fer et de manganèse plus ou moins arsénifères, des sulfates de fer simples ou doubles (alun de mines, beurre de montagne).

Les eaux de mines qui émergent des terrains houillers ou

1. E. Millon. *Annales de la Société d'hydrologie médicale* de Paris, 1867-1868, t. XIV, p. 369.

tourbeux sont assez souvent saturées de pyrites métallifères, et de matières bitumineuses.

En France, le type le plus remarquable des eaux de mines se rencontre à Cransac, dans le département de l'Aveyron. Ces eaux jaillissent à travers le terrain houiller et pyritique dont une partie se trouve en combustion permanente. Les deux montagnes d'où les eaux émergent, et qui bordent à droite et à gauche le ruisseau de l'Aune, représentent, l'une un volcan en activité, l'autre un volcan éteint. Parmi les produits salins, provenant de l'embrasement actuel des couches de houille mélangée de pyrites, et dans le voisinage desquelles les eaux se minéralisent, on découvre de nombreuses efflorescences composées, d'après les analyses de M. Blondeau (de Rodez), de sulfates alcalins, terreux et métalliques; de sulfure d'arsenic; de chlorhydrate et d'iodhydrate d'ammoniaque; de soufre et, enfin, d'acide sulfurique libre. Au contraire, parmi les substances qui ont subi jadis l'action de la chaleur, et qui représentent le sol d'un volcan éteint, on reconnaît encore des masses de grès, de schistes et d'argiles qui formaient autrefois le foyer ou le sol de la montagne brûlante, et qui ont pris l'aspect de calcédoines, de jaspes, de porcelaines, d'émaux, de verres, de briques et quelquefois même l'apparence caverneuse des pierres volcaniques [1].

# CHAPITRE XIX

## EAUX ACIDES NATURELLES

Certains volcans actifs appartenant plus particulièrement à l'Amérique centrale et à l'Amérique méridionale, émettent, avec des gaz parmi lesquels dominent surtout les acides sulfureux, sulfhydrique, carbonique et chlorhydrique, soit ensemble, soit isolément, des eaux acides qui empruntent leur minéralisation spéciale aux produits de décomposition de quelques-uns de ces gaz entre eux et aux terrains qu'elles traversent.

1. Lefort. *Analyse chimique de l'eau minérale de la source Galtier, à Cransac.* (*Annales de la Société d'hydrologie médicale de* Paris, 1864, t. X, p. 487)

Comme exemples les plus remarquables, nous citerons les eaux provenant directement du volcan de Paramo de Ruiz, l'eau courante du Pasambio ou Rio-Vinagre, qui reçoit l'eau du volcan de Puracé, et l'eau du volcan de Popocatepetl au Mexique. Ces différentes eaux sont chargées d'une quantité très-notable d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique à l'état de liberté, ainsi que l'ont montré les analyses de Vauquelin, de MM. Mariano de Rivero, Boussingault et les nôtres.

Dans l'eau de la rivière du Rio-Vinagre, la proportion d'acide sulfurique s'élève à 1gr,080 pour 1 litre de liquide. M. Boussingault a annoncé que la source thermale de Paramo de Ruiz était encore plus saturée d'acide sulfurique puisqu'elle en contient 5gr,18 pour le même volume d'eau. Enfin, d'après nos propres expériences, l'eau que l'on rencontre dans les lagunes les plus abordables du cratère du Popocatepetl contient par litre 9gr,032 d'acide chlorhydrique libre [1].

En Europe, M. Landerer a également trouvé une petite quantité d'acide sulfurique libre dans l'eau de la mer qui baigne les côtes volcaniques de la Grèce, à Mylos et à Santorin. Quoiqu'en minime proportion, l'acide sulfurique libre, d'après l'opinion de M. Landerer, attaquerait le cuivre des vaisseaux qui résident dans ces parages.

Si on compare la quantité des matières minérales que ces eaux renferment, on observe que l'alumine n'est peut-être pas étrangère à la séparation des acides sulfurique et chlorhydrique. Ainsi, les analyses de ces eaux volcaniques démontrent une proportion relativement très-grande d'alumine, et M. Boussingault a même indiqué dans le cratère du volcan de Pasto, du sulfate acide d'alumine qui, sans doute, n'avait pas subi la décomposition complète de la part de la chaleur. D'une autre part, nous avons constaté que l'alumine était l'oxyde dominant dans l'eau du volcan du Popocatepetl ; il est probable que l'alumine a été volatilisée à l'état de chlorure d'aluminium avec les vapeurs chlorhydro-sulfureuses de la vapeur d'eau.

Les eaux acides qui proviennent des volcans, par leur position et leur nature, doivent-elles être rapportées aux eaux des mers ou aux eaux météoriques ?

1. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XLIII, p. 433, 1863.

Cette question a, comme on sait, exercé beaucoup la sagacité des physiciens et des géologues de notre époque, et maintenant encore, si certains faits peuvent faire accepter comme vraisemblable l'intervention de l'eau des mers dans les foyers volcaniques, des observations non moins nombreuses ne permettent guère d'adopter cette manière de voir.

En ce qui concerne le volcan de Popocatepetl, tout nous porte à présumer que les sources acides qui en jaillissent ont pour origine sinon unique, du moins principale, les neiges éternelles qui règnent non-seulement sur tout le mont et le pourtour du cratère, mais encore dans l'intérieur du cratère lui-même. Ces masses de neige et même de glace, par leur fusion partielle à certaines époques de l'année ou de la journée, et à la suite des infiltrations incessantes qu'elles produisent dans les roches, alimentent sans doute des réservoirs souterrains qui communiquent plus ou moins directement avec le centre de l'éruption. Cette eau va, ensuite, par une action en quelque sorte continue, regagner les réservoirs ou des canaux d'où le feu souterrain la fera ressortir de nouveau à l'état de vapeur..

## CHAPITRE XX

### LACS SALÉS

Dans plusieurs régions les plus chaudes du globe, comme en Asie et en Amérique, on rencontre de vastes dépressions de terrains, qui sont remplies d'eau très-saturée de sels minéraux; ce sont des *lacs salés*, alimentés par des cours d'eau ou des sources qui s'y rendent d'une manière permanente, sans pouvoir en sortir. Là, l'eau s'y concentre rapidement sous l'influence du calorique ambiant, et pendant que sa vapeur retourne à l'atmosphère, elle abandonne les principes minéraux qu'elle avait soustraits primitivement au sol.

Les lacs de cette nature, les plus célèbres et les plus connus, constituent, par leur immense étendue, et les îles qui s'y trouvent, de véritables mers intérieures : ils se rencontrent, le premier en Asie où il porte le nom de *lac asphaltique ou mer*

*Morte;* le second en Amérique, dans le pays des Mormons, où il est désigné sous le nom de *lac salé de l'Utah.*

Dans l'un comme dans l'autre on ne voit ni poissons ni mollusques; leurs rives ne donnent naissance qu'à de rares végétaux, et leur salure est telle que le corps de l'homme n'y pourrait sombrer.

D'après M. Louis Lartet, la densité de l'eau de la mer Morte, que M. Boussingault a évaluée en moyenne à 1,194, s'accroît rapidement avec la profondeur jusqu'à 150 ou 200 mètres; au-dessous de cette limite, l'augmentation devient sensiblement moindre, et cependant, suivant les analyses de M. Terreil, la quantité de chacun des éléments qui constituent les matières salines, reste proportionnellement la même, que l'eau soit prise à la surface ou à diverses profondeurs.

Il n'y aurait d'exception que pour le brome dont la quantité augmente régulièrement avec la profondeur de manière, qu'à 300 mètres, elle atteint le chiffre de 7 gr, 093 par kilogr. d'eau.

M. Boussingault considère que l'eau de la mer Morte contient le brome à l'état de bromure de magnésium, dont il évalue la proportion à 3 ou 4 kilogr. par mètre cube d'eau, aussi n'hésite-t-il pas à conclure que si le brome devait trouver des applications plus nombreuses, ce serait là qu'il faudrait l'aller chercher.

M. Lartet considère que, dans l'origine, le bassin du lac asphaltique s'est formé en dehors de toute communication avec l'Océan, et que l'eau qu'il contient est le résultat de l'évaporation prolongée de sources thermales se rattachant à l'axe de dislocation du terrain par des éruptions volcaniques. L'analyse chimique est venue, en effet, donner un puissant appui à cette hypothèse; ainsi, M. Terreil assure n'avoir pas constaté dans les échantillons qui lui ont été remis par M. Lartet, la présence du cæsium, du rubidium, de la lithine et de l'iode, tous principes inséparables des eaux océaniques; d'autre part, le bitume que l'on rencontre à la surface et le long du bassin du lac constitue un témoin irrécusable des phénomènes volcaniques qui se sont accomplis dans cette région.

La profondeur moyenne du lac asphaltique est évaluée à 500 mètres, et sa superficie en kilomètres carrés à 1,300.

Le *lac salé*, qui n'a pas moins de 100 lieues de pourtour, pos-

sède une profondeur maxima de 10 mètres, mais la moyenne ne dépasse pas 2 mètres 1/2. Ses eaux sont bleues comme celles de la mer. Ses bords sont couverts d'une couche de très-beau sel, que l'évaporation renouvelle sans cesse, et qu'on exploite pour les besoins du pays et même pour la vente au dehors. On explique l'abondance de ce sel par les petits cours d'eau qui viennent se jeter dans le lac après avoir préalablement dissous une partie des incrustations salines qui recouvrent la surface du sol, dans presque toutes les vallées de l'Utah.

D'après une analyse du docteur Gale l'eau du lac salé contiendrait sur 100 parties :

| | |
|---|---|
| Chlorure de sodium | 20,20 |
| — de magnésium | 0,25 |
| — de calcium | traces. |
| Sulfate de soude | 1,83 |
| Eau | 77,72 |
| | 100,00 |

Soit 22, 28 0/0 de substances solides.

La densité et le degré de salure de l'eau du lac Salé, varient du reste avec la quantité de neige et de pluie qui tombe dans l'Utah. Dans tous les cas, cette minéralisation s'éloigne beaucoup de celle de l'eau du lac asphaltique qui a donné à M. Boussingault les résultats suivants, pour un litre d'eau :

| | |
|---|---|
| Chlorure de magnésium | 107,288 |
| — de sodium | 64,964 |
| — de calcium | 35,592 |
| — de potassium | 16,110 |
| Bromure de magnésium | 3,306 |
| Sulfate de chaux | 0,424 |
| Sel ammoniac | 0,013 |
| | 227,697 |

## CHAPITRE XXI

### EAU DE MER

Les mers sont, on le sait, les réservoirs assignés par la nature pour recevoir d'abord la plus grande partie des eaux qui

proviennent de l'atmosphère et coulent sur le sol, puis pour fournir à l'air la vapeur aqueuse sans laquelle le règne organique ne pourrait exister.

La vapeur marine transportée sur les continents, par le fait d'une véritable distillation permanente, redevient liquide, s'infiltre dans la terre, ou se répand sur le sol et retourne peu à peu à son premier point de départ.

C'est pendant cette circulation incessante qu'ont lieu les météores aqueux dont nous avons entretenu nos lecteurs, et enfin c'est cette vapeur aqueuse qui rétablit l'équilibre entre les eaux atmosphériques et les eaux terrestres.

Les eaux qui constituent les mers ne diffèrent, à proprement parler, des eaux minérales que par la manière dont elles se minéralisent et par la somme plus grande de leurs principes fixes. Il y a même plus, certaines eaux minérales présentent une analogie frappante de composition avec les eaux des mers, ainsi que l'ont constaté avec beaucoup de soin MM. Mialhe et Figuier [1].

Tandis que les eaux minérales empruntent au sol qu'elles lessivent leurs matériaux solides, les eaux des mers sont minéralisées d'abord par les eaux douces courantes qui y affluent et qui s'y concentrent, ensuite par des sels que, suivant une hypothèse, elles trouvent tout formés dans leurs profondeurs comme nous le dirons tout à l'heure.

# CHAPITRE XXII

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'EAU DE MER

### § Ier — Propriétés organoleptiques.

*Couleur.* L'eau de la mer, débarrassée par la filtration des matières étrangères qu'elle contient en suspension, est parfaitement incolore si elle est en petite quantité. Vue en grande masse, près des côtes, elle possède généralement, comme l'eau

1. *Journal de pharmacie et de chimie*, 1848, t. XIII, p. 401.

douce, une teinte d'un bleu verdâtre. Mais si on l'examine loin du rivage, elle se présente avec un aspect azuré.

On remarque que les mers n'ont pas une couleur identique sur toutes les parties du globe. On donne deux causes à ce phénomène. La première, aux substances organiques ou minérales diversement colorées qui tapissent le fond, ou bien qui sont disséminées dans la masse du liquide. D'après MM. Erhenberg et de Candolle, la teinte de la mer Rouge et du lac de Mora serait produite par une oscillaire qui semble appartenir aussi bien au règne végétal qu'au règne animal. C'est encore à la présence d'animalcules microscopiques que l'eau puisée sur les côtes de la Californie doit sa couleur légèrement rougeâtre. La seconde cause, suivant plusieurs physiciens, serait due à la réfraction et aux jeux de la lumière; enfin à une illusion d'optique; tels sont par exemple, l'aspect bleuâtre de l'eau de la Méditerranée comparé à l'aspect verdâtre nuancé de bleu de l'Océan, et la teinte bleue d'outre mer des mers polaires et de la baie de Naples.

*Limpidité*. La limpidité de l'eau des mers se fait seulement remarquer si celle-ci est parfaitement calme. Mais dans le moment des marées, des orages, et surtout lorsqu'elle est vivement agitée par les vents, l'eau perd très-notablement de sa limpidité.

M. Cialdi a fait quelques expériences afin de connaître la profondeur à laquelle la lumière cessait d'être réfléchie dans la mer, et il a trouvé que le fond général de la mer n'était plus visible au delà de 45 mètres; dans la Méditerranée, on arriverait tout au plus à le voir encore à travers 50 mètres d'eau.

*Odeur*. Puisée au large, l'eau de la mer n'a pas généralement une odeur prononcée; mais recueillie près des côtes, elle possède souvent une légère odeur rappelant les matières organiques en voie de décomposition. Cet effet se présente surtout dans les ports pendant l'été, à marée basse, et principalement dans la Méditerranée, qui n'est pas sujette au flux et au reflux.

*Saveur*. Sa saveur est trop bien connue pour que nous nous y arrêtions longtemps. Tout le monde sait que cette eau com-

munique au palais une saveur amère, fortement saumâtre, nauséabonde, et tout à fait en rapport avec la proportion des principes fixes dissous. On peut, jusqu'à un certain point, assurer que la saveur amère provient des sels de magnésie dont elle est toujours chargée.

*Onctuosité.* L'eau de la mer, froide, se comporte au toucher comme de l'eau douce ; mais échauffée par les rayons solaires ou artificiellement, elle communique à la peau une onctuosité que l'on observe dans beaucoup d'eaux minérales thermales.

### § II. — Densité.

L'eau de mer est de toutes les eaux qui existent à la surface du globe la seule qui possède une pesanteur spécifique notablement élevée. Nous pouvons citer comme exemple l'eau de la mer Morte, dans laquelle quelques chimistes ont constaté une augmentation de 2 centigrammes sur l'eau distillée. Ordinairement cette densité ne dépasse pas 2 à 3 centigrammes pour 1,000 grammes d'eau. L'eau de la mer Glaciale a une pesanteur spécifique comparable à celle des eaux minérales ordinaires, puisqu'elle ne s'élève pas à plus de 1,00057.

Quelques naturalistes supposent qu'en raison de la forte pression qu'elle subit, pression estimée à 0,000046 par chaque atmosphère (Perkins et Œrsted), l'eau des mers doit posséder une pesanteur spécifique plus considérable au fond qu'à la surface. Peu de chimistes se sont occupés de résoudre ce problème, si ce n'est Aimé, qui a trouvé qu'à 1,606 mètres de profondeur l'eau de la Méditerranée avait la même densité que celle puisée à la surface.

M. Savy a mis à profit la pesanteur spécifique de l'eau de mer pour distinguer les grands courants qui sillonnent l'Océan Atlantique, et de ses expériences il est résulté deux faits importants : le premier que la densité de l'eau variait très-notablement selon les latitudes, et le second qu'elle suivait une loi régulière d'un pôle à l'autre.

Ainsi, près de l'équateur dans l'hémisphère nord et dans la zône comprise entre 1° et 8°, la densité accuse de 30 à 33° de l'aréomètre marin, c'est-à-dire qu'elle est comparativement légère.

Mais à partir de cette zone, et en allant vers chacun des pôles, la densité augmente plus ou moins brusquement jusqu'à une valeur à peu près constante qui est représentée par 35° de l'aréomètre : M. Savy considère l'eau de cette zone comme ayant la *densité moyenne de l'Océan*, puis elle augmente progressivement, et atteint une valeur maximum entre les parallèles de 40 à 60 degrés de latitude de chaque hémisphère. Vers ce point l'eau accuse de 37 à 38° à l'aréomètre. Mais la densité va ensuite en diminuant à mesure qu'on se rapproche du pôle. Le minimum doit se trouver vers ce pôle.

Dans l'hémisphère sud, M. Savy n'a pas fait d'observations au delà du 60e degré de latitude, mais en doublant le cap Horn il a trouvé à l'eau de mer une densité de 37°, et il pense que, par analogie avec ce qui se présente vers le pôle nord, on aurait aussi vers le pôle sud une diminution de densité si on s'avançait plus près de lui, et qu'on trouverait un minimum de densité vers la position qu'il occupe.

### § III. — Température de l'eau de mer.

La température de l'eau des mers a donné lieu à de très-nombreux travaux qui intéressent au plus haut degré la physique du globe.

D'une manière générale, l'eau des mers possède une température qui varie sans cesse avec la profondeur et l'étendue de sa masse, et selon la direction ou le volume des courants superficiels ou sous-marins; mais il est bon de faire remarquer qu'en raison même de son immense volume, elle présente des changements de température moins subits que les eaux douces courantes de rivières et de fleuves.

Depuis longtemps, on a reconnu que l'eau des mers était moins chaude à de grandes profondeurs qu'à la surface. Ainsi, dans l'Océan, d'après le capitaine Sabine, l'eau recueillie à la surface a marqué + 28° c., tandis qu'à la profondeur de 1,833 mètres, elle a été seulement de + 7°, 5 c.

Aimé, de son côté, a trouvé qu'à 3 ou 400 mètres de profondeur, la température de l'eau de la Méditerranée était de + 12°,06, et que plus au fond elle était invariable.

Villiams et de Humboldt ont indiqué que près des récifs, des

hauts-fonds ou dans le voisinage des côtes, la température, à la surface de la mer, était sensiblement plus basse qu'au large et dans les lieux où la mer est profonde : les résultats de ces savants n'ont pas été confirmés par Aimé, du moins avec l'eau de la Méditerranée. D'après ce dernier physicien, la température s'abaisserait d'une manière notable quand on s'éloigne des côtes pour aller au large, et cela sans distinction des jours et des mois de l'année. Voici du reste les conclusions qu'il a formulées à ce sujet [1] :

1° Près des côtes de la Méditerranée, la température à la surface de la mer est notablement plus haute qu'au large pendant le jour, et plus basse quelquefois pendant la nuit. Près des côtes de l'Océan, la température à la surface de la mer est plus basse qu'au large.

2° La température moyenne de l'année à la surface est à peu près égale à celle de l'air. Au printemps et en été la température moyenne de la mer est inférieure à celle de l'air. En automne et en hiver le contraire a lieu. Jamais la température de la surface ne descend au-dessous de 10° en hiver. En été, elle peut aller jusqu'à + 26°.

3° La variation diurne de la température cesse d'être sensible à 16 ou 18 mètres, et la variation annuelle à 300 ou 400 mètres.

4° Le matin, après une nuit sereine et calme, la température de la surface de la mer est plus froide que celle des couches situées à quelques mètres au-dessous.

5° Les expériences connues jusqu'à présent n'établissent pas que la température près du fond de la mer soit aussi froide que celle indiquée par l'index à minima du thermométrographe ordinaire.

6° La température minimum des couches profondes de la Méditerranée est égale à la moyenne des températures de l'hiver à la surface.

Dans la partie méridionale, la température décroît généralement toute l'année, depuis la surface jusqu'à 300 ou 400 mètres. Dans la partie septentrionale, au contraire, la température augmente en hiver jusqu'à cette profondeur ; il semble

1. Aimé. *Sur la température de la Méditerranée.* (*Annales de chimie et de physique*, 1845, t. XV, p. 33.)

donc que la froide température du fond de la Méditerranée n'est pas déterminée par l'entrée des eaux de l'Océan, mais seulement par la précipitation des couches supérieures pendant l'hiver.

On sait que les courants qui sillonnent les mers dans des sens divers se divisent en *courants de surface* et en *courants sous-marins*, de température extrêmement variable et qui font sentir leur influence jusque sur les climats des continents.

La température des courants de surface dépend surtout de l'état thermique de l'atmosphère qui les recouvre; voici, d'après les expériences de M. Coupvent des Bois, les relations qui lient la température de la surface de la mer et de l'atmosphère qui la touche, et cela sous toutes les latitudes.

| Limite des températures. | Nombre de jours d'expériences. | TEMPÉRATURE MOYENNE. | | Différence. |
|---|---|---|---|---|
| | | Eau. | Air, à la hauteur de la grande hune. | Air *moins* eau. |
| 30° à 25° | 414 | 27°85 | 26°93 | — 0,93 |
| 25 à 20 | 113 | 22,71 | 22,37 | — 0,34 |
| 20 à 15 | 107 | 17,60 | 16,43 | — 1,12 |
| 15 à 10 | 106 | 12,58 | 12,44 | — 0,14 |
| 10 à 5 | 66 | 8,14 | 8,42 | + 0,34 |
| 5 à 0 | 52 | 1,48 | 1,56 | + 0,08 |
| 0 à—5 | 33 | — 1,14 | — 1,38 | + 0,24 |

Les résultats qui précèdent montrent que l'air est plus froid que l'eau quand celle-ci a une température comprise entre 30 et 10 degrés; que l'air est plus chaud que l'eau entre 10 degrés et 0 degré, et enfin que l'air est plus froid quand la température de la mer est au dessous de zéro.

M. Coupvent des Bois a encore déduit de ses observations que, loin des côtes, la température de la surface de la mer varie en moyenne de 1 degré dans les vingt-quatre heures à toute latitude, tandis que la température varie d'environ 2 degrés tant que l'eau environnante est liquide, et de 1 degré seulement dans le voisinage des glaces polaires.

Voilà pour la température de la partie la plus superficielle de l'eau de mer.

La température de l'eau des mers est entretenue surtout par plusieurs courants sous-marins dont le principal porte le nom de *Gulf stream* ou *courant du golfe* découvert, il y a plus de trois siècles et demi, par les espagnols Ponce de Léon et Antonio de Alaminos. Ce courant est facile à distinguer par la température élevée de ses eaux, à sa belle couleur bleue, ainsi qu'à sa salure élevée.

Le *Gulf stream* prend son origine dans les régions les plus chaudes de l'équateur. Il absorbe, dit M. Jamin [1], la rivière des Amazones, hésite un instant devant les petites Antilles où il détache une branche ascendante, pendant que le gros du mouvement s'enfonce dans le golfe du Mexique, dont il suit toutes les sinuosités. Il passe devant la Nouvelle-Orléans, et, se serrant entre Cuba et la Floride, franchit la passe de Bahama en tournant brusquement au nord. C'est là qu'il est le plus étroit, le plus rapide, semblable à une majestueuse rivière, au Mississipi ou à l'Amazone. Ses eaux sont bleues comme celles des lacs des montagnes, plus salées que dans le reste de l'Océan par suite de l'évaporation qu'elles ont subie, et elles ont une température de 26 à 30 degrés qui diminue avec la profondeur, mais reste encore égale à 20 degrés à 900 mètres.

Ici le *Gulf stream* rallie la branche qui a tourné brusquement les Antilles; il s'étale, diminue de profondeur sans se refroidir beaucoup, et, laissant entre lui et l'Amérique un courant descendant d'eau froide, il atteint Terre-Neuve et court franchement à l'est. Alors il se ralentit, s'épanouissant sur une immense étendue, se divisant dans tous les sens, comme si, arrivé à la limite de son très-grand voyage, il n'avait plus qu'à distribuer la chaleur qu'il amène avec lui. Une branche pénètre dans le détroit de Davis, longeant les glaciers de ces mers découpées. Le tronc principal contourne la Norwége et s'élance dans les eaux circompolaires pour entretenir peut-être la chaleur de cette mer libre qui baigne le pôle. Enfin, il revient par de nombreux filets le long des côtes de France et d'Espagne, et probablement aussi dans des profondeurs inaccessibles.

Les mêmes choses se répètent dans le grand Océan; c'est encore un courant parti des côtes occidentales du Mexique, se

1. *Revue des Deux-Mondes*, t. LXVII, 2e période, p. 930, 1867.

brisant contre l'Australie, s'insinuant entre les grandes îles de l'Inde comme dans les Antilles et remontant au-dessous de la presqu'île de Malacca, le long des côtes de Chine et du Japon, jusqu'au détroit de Behring.

On a encore considéré que les eaux océaniques devaient sinon la totalité, du moins une partie de leur calorique à la température des mers intertropicales dont le niveau à l'équateur est un peu plus élevé que vers les pôles. Ces eaux chaudes superficielles s'épancheraient continuellement vers les latitudes supérieures, tandis qu'un courant inférieur d'eaux froides arriverait pour remplacer celles qui se sont déversées en dessus. Cet hypothèse n'est appuyée, il est vrai, que par un petit nombre de géographes. Enfin, d'après le docteur Carpenter, il existerait au fond de l'Océan un courant d'eau froide qui va du pôle à l'équateur, tandis qu'à la surface un courant en sens contraire ramène vers le pôle les eaux chaudes des mers équatoriales.

## CHAPITRE XXIII

### MINÉRALISATION OU SALURE DE L'EAU DE MER

L'existence dans l'eau des mers de quelques-unes des matières salines et très-solubles apportées par les rivières et les fleuves n'a pas besoin de commentaires ; mais il en est autrement de certaines autres sur l'origine desquelles on a émis différentes hypothèses, encore bien vagues maintenant.

Le chlorure de sodium ou sel marin, qui forme à lui seul plus des trois quarts des matières salines contenues dans l'eau de mer, n'est pas, comme beaucoup d'autres combinaisons minérales dissoutes dans les eaux souterraines, le résultat de réactions chimiques opérées dans le sein de la terre entre les corps gazeux et les corps solides.

La nature de ce principe constitutif jointe à l'amas considérable qui sature l'eau répandue sur le globe ou qui existe dans certaines couches de terrain, donne tout lieu de croire que la formation du sel marin remonte à la même époque que celle des roches, et que les eaux atmosphériques et courantes ont

dû le dissoudre et l'entraîner partout où elles se sont fixées en masse. Il paraît parfaitement admis de nos jours que les dépôts si considérables de sel gemme sont le produit du déplacement de l'eau des mers par suite du soulèvement, ou bien de l'abaissement de certaines parties du globe. Un seul chimiste (Cronstadt) a émis l'opinion que le chlorure de sodium s'était produit dans le sein des mers à l'aide de l'acide chlorhydrique atmosphérique. Cette hypothèse est évidemment trop invraisemblable pour que nous cherchions à la discuter.

L'origine du chlorure de sodium, soit en dissolution dans les eaux des mers, soit à l'état cristallin, comme le sel gemme, nous semble donc tout aussi *primitive* que les silicates et les différents minéraux qui donnent naissance aux eaux minérales proprement dites, et cette opinion n'exclut en aucune manière celle de quelques géologues qui pensent que la minéralisation ou la salure des mers provient de mines inépuisables de sel gemme qui tapissent le fond des mers.

Aussi sujettes que les eaux douces et courantes à toutes les variations de saison, les eaux qui forment les mers ne possèdent pas plus que les premières une composition constante. Parmi les causes qui s'opposent à ce qu'il en soit ainsi, on doit signaler : 1° l'intervention des eaux des rivières et des fleuves; 2° l'évaporation continuelle que l'eau subit; 3° les courants qui s'établissent à certaines profondeurs ; 4° enfin les animaux et les végétaux qui y croissent et qui se développent.

Comme le chlorure de sodium forme la partie dominante du résidu salin qu'abandonne l'eau de la mer après son évaporation, les chimistes s'en sont servis pour apprécier les variations que subissent ces eaux sous des influences perturbatrices. Pelouze et M. J. Reiset ont entrepris à ce sujet quelques recherches très-intéressantes, desquelles il résulte que l'eau de la Méditerranée est plus riche en principe salin que l'eau de la Manche, à quelque éloignement du littoral qu'on la puise. Mais ces différences, peu prononcées à une certaine distance de l'embouchure des rivières et des fleuves, deviennent très-notables dans le voisinage de ces derniers.

Relativement à la profondeur, on a encore fait quelques expériences qui tendent à démontrer que la minéralisation ou salure de l'eau des mers est plus grande à la partie inférieure

qu'à la partie supérieure. Pelouze et M. J. Reiset ont pu confirmer cette assertion en ce qui concerne l'eau de la Manche : ainsi, tandis qu'à la surface de la mer l'eau contenait, pour 1000 parties d'eau, 18,039 de chlore, à 180 brasses la proportion de ce métalloïde s'est élevée à 19,393.

Ces savants ont encore cherché à déterminer si la proportion des matières salines subissait des changements notables par le flux et le reflux, et ils ont pu observer qu'à une certaine distance du littoral ces mouvements périodiques étaient sans influence appréciable; tandis que, puisée près des côtes, l'eau offrait des différences sensibles. Ce dernier résultat doit être nécessairement attribué aux eaux douces de rivières et de fleuves qui y débouchent; à marée haute, le mélange de l'eau douce avec l'eau salée est nécessairement plus complet qu'à marée basse, aussi dans le premier cas trouve-t-on plus de principes fixes que dans le second.

Tous les faits qui précèdent ont été confirmés par M. Forchammer, de Copenhague : mais ce chimiste est arrivé en outre à quelques résultats assez dignes d'intérêt.

D'après M. Forchammer, le chlorure de sodium serait le principe minéralisateur qui subirait le moins de variations quant à la proportion. Les sulfates, au contraire, offrent des différences très-notables. Il a encore vu que lorsque le fond des mers est de nature argileuse, l'eau devient plus riche en chaux et plus pauvre en magnésie. C'est qu'alors une partie du carbonate de chaux est remplacée par de la magnésie, provenant du sulfate magnésique dissous, et il se forme un silicate double de magnésie et d'alumine insoluble. Si le fond de la mer est formé de coquillages, de craie ou de sable quartzeux, la proportion de magnésie ne change pas. Cette circonstance contribue à restituer à l'eau de la mer le carbonate de chaux que lui enlèvent les coquillages et que l'eau ne peut retrouver qu'après la destruction de ces derniers, lorsque leur poussière a été mélangée avec de l'argile.

Enfin, d'après Davy, l'eau de la mer puisée à une grande distance ne contiendrait pas de carbonate de chaux : cette observation nous paraît trop extraordinaire pour qu'elle ne mérite pas une confirmation.

Si l'on en excepte le voisinage du littoral, l'eau de la mer,

puisée sous des degrés variables de longitude et de latitude, offre peu de différence d'un point à un autre. Ainsi, d'après M. Forchammer, l'eau prise en 1844 et 1845, aux 60°, 61° et 62° de latitude nord, entre le 5° et le 23° de longitude ouest de Greenwich, contenait une quantité de chlore à peu près identique.

D'après ce qui précède, l'eau de mer, à un moment donné, n'aurait donc une composition constante que lorsqu'on la puise loin des côtes et à l'abri de toute cause perturbatrice.

Les eaux des mers considérées en masse, contiennent en moyenne de 35 à 36 grammes de principes fixes, parmi lesquels le chlorure de sodium entre pour 30 grammes environ ; aussi les a-t-on classées parmi les eaux chlorurées-sodiques, dont elles forment le type ; à ce degré de saturation elles marquent 3°,5 à l'aréomètre de Baumé, correspondant à une densité de 1,02.

## CHAPITRE XXIV

### ACTION DE LA CHALEUR SUR L'EAU DE MER

L'action de la chaleur sur l'eau de la mer a pour résultat, ainsi que cela a lieu avec toutes les eaux douces et les eaux minérales proprement dites, de précipiter la chaux, sinon en totalité du moins en partie, sous les formes les moins solubles (carbonate et sulfate). M. Usiglio, qui a étudié avec beaucoup de soin la composition de ces dépôts artificiels obtenus avec l'eau de la Méditerranée [1], est arrivé aux conclusions suivantes :

A 3°,5 de l'aréomètre. Eau de mer ordinaire. Dépôt nul.

A 7°,1, et avec 5$^{kil}$,129 d'eau, soit 5 litres, dépôt de 0$^{gr}$,336 de carbonate de chaux contenant 0,016 d'oxyde de fer.

De 7°,1 à 14 degrés, traces d'un sel analogue. Dépôt sensiblement nul.

A 16°,75, dépôt de 3$^{gr}$,065, composé de 0$^{gr}$,265 de carbonate de chaux, 2$^{gr}$,80 de traces de carbonate de magnésie et de sulfate de chaux hydraté.

1. Usiglio. *Analyse de l'eau de la Méditerranée sur les côtes de France.* (*Annales de chimie et de physique*, 1849, t. XXVII, p. 92 et 172.)

A 20°,5, dépôt de 2gr,81, composé de sulfate de chaux pur, bien défini et cristallisé.

A 22 degrés, dépôt de 0gr,92 du même sel.

A 25 degrés, dépôt de 0gr,80 du même sel et cristallisation confuse.

Au delà de 25 degrés, les dépôts sont plus compliqués ; leur composition systématique est exprimée dans le tableau suivant :

| Degré de l'aréomètre. | Poids du dépôt. | Eau. | Sulfate de chaux. | Sulfate de magnésie. | Chlorure de magnésium. | Chlorure de sodium. | Bromure de sodium. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 26°,25 | 17gr,003 | 2gr,55 | 1gr,182 | 0gr,119 | 0gr,224 | 95gr,909 | »gr, » |
| 27°,00 | 50, 52 | 2, 80 | 1, 156 | 0, 130 | 0, 354 | 95, 520 | traces. |
| 28°,6 | 41, 70 | 2, 925 | 0, 665 | 0, 315 | 0, 521 | 94, 684 | 0, 875 |
| 30°,2 | 13, 95 | 3, 30 | 0, 408 | 0, 630 | 0, 540 | 93, 837 | 1, 288 |
| 32°,4 | 12, 52 | 5, 25 | » | 1, 016 | 0, 811 | 90, 805 | 2, 060 |
| 35°,00 | 11, 80 | 18, 40 | » | 18, 186 | 1, 162 | 59, 514 | 2, 639 |

M. Usiglio ne signale pas dans les dépôts de l'eau de la Méditerranée la silice, que d'autres chimistes assurent exister dans l'eau de la Manche et de l'Océan.

De toutes les eaux en général, ce sont celles de la mer qui donnent par l'évaporation à siccité, la plus grande quantité de principes salins ; on peut en juger par le tableau suivant :

*Pour 1 litre d'eau.*

| | | |
|---|---|---|
| Océan Atlantique. . . . . | 34gr,96 | Bouillen Lagrange et Vogel. |
| Océan Atlantique. . . . . | 36, 33 | Gay-Lussac. |
| Manche (golfe de Frith of Forth). . | 31, 27 | Murray. |
| Méditerrannée . . . . . | 38, 62 | Usiglio. |
| Mer du Nord. . . . . | 31, 87 | Clemm. |
| Mer Morte. . . . . | 227, 69 | Boussingault. |

# CHAPITRE XXV

## ACTION DU FROID SUR L'EAU DE MER

Nous avons déjà signalé que la congélation de l'eau de mer avait pour effet de séparer les sels minéraux de l'eau elle-

même, et que la glace qui en résultait était presque aussi pure que celle obtenue avec les eaux douces.

Mais si on poursuit les congélations des solutions salines provenant de la préparation du sel marin on observe des réactions chimiques particulières de la plus grande importance puisqu'elles sont l'origine d'une industrie dont on doit la première idée à M. Balard ; nous voulons parler de l'extraction de la potasse de l'eau de mer.

Voici d'après M. Balard comment on procède aujourd'hui à cette opération dans les salines de la Camargue que dirige M. Merle.

Les eaux mères desquelles on a retiré le sel marin sont exposées sur le sol où elles se concentrent de plus en plus ; il se forme alors trois variétés de dépôts : le premier, constitué par les eaux évaporées jusqu'à 32 degrés du pèse-sel, est composé uniquement de *sel marin;* le deuxième, déposé entre 32 et 35 degrés, est formé par parties égales de *sel marin* et de *sulfate de magnésie* et on lui donne le nom de sel *mixte;* enfin le troisième qui s'est produit entre 35 et 37 degrés et que l'on appelle *sel d'été* contient, indépendamment d'un peu de sel mixte, toute la potasse partie à l'état de sulfate double de potasse et de magnésie, partie à l'état de chlorure de potassium et de magnésium. Le deuxième dépôt ou le sel mixte est redissous dans l'eau et on l'abandonne, dans de grands réservoirs, à l'action d'appareils réfrigérants de M. Carré où une double décomposition des deux sels s'opère : le sulfate de soude cristallise, tandis que le chlorure de magnésium reste en dissolution. Le troisième dépôt, dit sel d'été, est dissous dans de l'eau douce chauffée de 90 à 100 degrés, et par le refroidissement de la solution on obtient le sulfate double de potasse et de magnésie dont la composition s'exprime par

$$SO^3, KO + SO^3, MgO + 6HO.$$

L'eau-mère de laquelle on a retiré ce sel est soumise à son tour par l'appareil refrigérant à un froid de 15 et 17 degrés au dessous de zéro ou elle abandonne quelques cristaux de sulfate de soude, et on la dirige ensuite sur des poêles d'évaporation : là elle se concentre en laissant déposer le reste du chlorure de sodium qu'elle renferme. On la mélange dans de certaines pro-

portions avec le chlorure de magnésium d'une opération précédente, il se forme alors du chlorure double de potassium et de magnésium, sel qui se dédouble avec l'eau froide en chlorure de potassium qui cristallise, tandis que le chlorure de magnésium reste dissous.

Pour ces différentes opérations on obtient de l'eau de mer les 55 centièmes de la potasse qu'elle contient sous la forme de sulfate double et les 45 centièmes à l'état de chlorure simple.

Le dédoublement du sulfate de potasse et de magnésie constitue ensuite diverses opérations que nous devons passer sous silence parce qu'elles ne se rattachent plus à notre sujet.

## CHAPITRE XXVI

### ACTION DE L'EAU DE MER SUR LES MÉTAUX

L'action que l'eau de mer exerce sur quelques métaux, notamment sur le cuivre, le fer, le zinc et leurs alliages, acquiert une importance de premier ordre parce qu'elle intéresse la conservation du doublage des vaisseaux.

*Cuivre.* Une lame de cuivre pur, bien décapée, que l'on abandonne dans l'eau de mer ne tarde pas à s'y ternir et à se recouvrir d'un mélange de protoxyde et d'oxy-chlorure de cuivre dont l'épaisseur de la couche croît avec les conditions dans lesquelles on se place.

Si le cuivre et l'eau sont soustraits à l'action de l'air, il se produit seulement une très-légère couche d'oxyde aux dépens de la petite quantité d'oxygène dissous dans l'eau de mer, et la réaction cesse dès que tout ce gaz est combiné.

Au contraire, si le contact s'opère en présence de l'air ambiant, et surtout si par l'agitation on renouvelle la surface de l'eau, l'oxydation d'abord, la chloruration ensuite se produisent rapidement et bientôt apparaît un dépôt composé d'hydrate d'oxyde de cuivre, d'oxydo-chlorure de ce métal, et de carbonate de magnésie.

Mais si le cuivre est allié avec d'autres métaux tels que le

zinc et l'étain, il se produit des réactions tout à la fois chimiques, physiques et mécaniques qui ont pour résultats, soit de diviser les métaux de manière à leur faire perdre leur cohérence, soit de les engager dans des combinaisons solubles ou insolubles.

C'est ce principe qu'avait si bien compris Davy lorsqu'en 1824 il annonça qu'en rendant électro-négatif un métal qui est électro-positif dans l'eau de mer, on le préservait dans une certaine limite de toute altération. M. Becquerel a completé la pensée de Davy en disant que « si l'on veut préserver une surface de cuivre, de manière à éviter les dépôts électro-chimiques, il faut armer la surface d'un protecteur métallique ayant une force électro-motrice égale à celle du point où ces dépôts commencent à être insolubles. Les lames de cuivre armées de fer et celles de fer protégées par le zinc présentent des effets semblables, à cette différence près, que la sphère d'activité électrique est moindre, vu que son étendue dépend de la différence entre les forces électro-motrices du métal protecteur et du métal protégé. »

A l'état de *bronze*, comme dans les canons ou le doublage des vaisseaux, le cuivre en contact pendant quelque temps avec l'eau de la mer ne forme plus qu'une masse spongieuse d'oxydochlorure de cuivre et tout l'étain s'est converti en chlorure double d'étain et de sodium.

M. Bobierre [1], qui s'est livré à des expériences très-intéressantes sur ce sujet a trouvé 1° que les alliages de cuivre et d'étain dans lesquels l'élément positif, l'étain, entre à la dose de 5 à 6 pour 100, constituent des doublages de longue durée; 2° que les doublages en bronze se recouvrent de dépôts cohérents et adhésifs, qui occasionnent un retard plus considérable dans la marche du bâtiment que lorsque le doublage est en cuivre. 3° Que dans le plus grand nombre des cas, les doublages en bronze défectueux renferment des doses d'étain inférieures à 45 millièmes. 4° Que la répartition de l'étain dans un bronze devient de moins en moins régulière en abaissant la dose

1. Bobierre. *Phénomènes électro-chimiques qui caractérisent l'altération à la mer des alliages employés pour doubler les navires.* (*Moniteur scientifique de Quesneville*, 1859-1860, t. II, p. 163.)

de ce métal. Quand la teneur est de 5 à 5 1/2 pour 100, on augmente dans une énorme proportion les chances de durée dans l'eau de mer. 5° Que la présence de l'arsenic dans les bronzes n'est pas incompatible avec leur résistance aux altérations lentes et régulières qu'ils éprouvent de la part de l'eau de mer.

Si le cuivre est allié au zinc, c'est-à-dire à l'état de *laiton*, l'eau de mer ne l'attaque pas moins que le bronze : là, encore, les phénomènes électriques se manifestent, et l'alliage est d'autant plus vite attaqué que les deux métaux ont été moins uniformément combinés. On sait, en effet, que le laiton sert le plus ordinairement au doublage des navires ; or, M. Bobierre a fait observer que si la combinaison du cuivre et du zinc n'était pas parfaitement homogène, l'eau dissolvait d'abord le zinc et l'alliage se convertissait en une éponge métallique que l'action de l'eau combinée à celle de l'air détruisait rapidement.

M. Bobierre a trouvé que le laiton qui résistait le mieux à l'eau de mer contenait 34 pour cent de zinc et 66 pour 100 de cuivre, ce qui correspond à peu près à la formule :

$$2\ CU + ZN$$

Ce chimiste a encore fait la remarque que les doublages de laiton, laminés à chaud, éprouvaient en présence de l'eau de mer un mode spécial et rapide d'altération qui a pour effet d'enlever le zinc et de laisser le cuivre à l'état d'éponge métallique. Ce phénomène, en s'accomplissant de proche en proche, à partir de la surface extérieure jusqu'à celle qui avoisine le bordage, détermine, dans les plaques métalliques, une friabilité souvent telle que l'alliage peut se réduire en poudre sous le plus léger choc.

Le cuivre contenant incidemment des traces d'argent, si recherché pour la fabrication du bronze et du laiton, ne convient en aucune manière pour le doublage des navires, suivant MM. Harjes et Pirsson. On attribue même l'usure rapide de certains doublages en cuivre à la combinaison qui se fait de l'argent contenu dans l'eau de la mer, avec le cuivre du doublage.

*Zinc.* L'eau de mer réagit lentement sur le zinc pur parce

qu'il se forme dans le premier moment une couche mince, grisâtre d'oxydo-chlorure, très-dure et très-adhérente qui préserve le métal d'une oxydation ultérieure, mais si le zinc contient des métaux étrangers, il se produit un couple voltaïque qui, en décomposant l'eau, oxyde rapidement ce métal.

*Plomb.* Le plomb se dissout très-peu dans l'eau de mer, mais le mouvement des vagues, en facilitant l'oxydation, en entraîne mécaniquement une quantité très-pondérable qui, à l'état d'oxyde en poudre impalpable, se convertit bientôt en oxydo-chlorure.

On avait émis l'opinion que lorsque le plomb était allié à l'étain, l'eau de mer ne l'attaquait pas, mais M. Reichelt a montré que de l'alliage ne contenant pas plus de 2 pour cent de plomb donnait de l'oxydo-chlorure et du carbonate de plomb.

*Étain.* Ce métal est l'un de ceux qui se conservent le mieux dans l'eau de mer, mais seulement lorsqu'il est pur; cependant, à la longue, il se recouvre d'oxydo-chlorure jaunâtre avec des reflets irisés.

MM. Calvert et Johnson ont étudié la détérioration de différentes espèces de bronzes par l'eau de mer, et ils ont constaté qu'un bronze composé de cuivre et de zinc à parties égales perdait 11,647 pour cent dont 10,537 de zinc [1]. Un autre bronze contenant 62 cuivre, 37 zinc, 1 fer et plomb, n'a perdu que 6,691 pour cent (0,501 fer, 2,697 cuivre, 3,493 zinc). Enfin une troisième espèce de bronze renfermant 50 cuivre, 48 zinc, 2 étain a perdu 10,882 (0,365 étain, 7,04 cuivre, 3,477 zinc).

MM. Calvert et Johnson concluent de leurs expériences que le cuivre est préservé par le zinc; mais la présence d'un autre métal modifie ces conditions; l'étain préserve le zinc, mais il facilite l'action de l'eau de mer sur le cuivre.

*Fer* et *Fonte.* Lorsque l'eau de mer est mise au contact du fer et à l'air, le métal revêt bientôt une couche d'oxyde aux dépens de l'oxygène qui était dissous dans le liquide; mais la

1. Calvert et Johnson. *Action de l'eau de mer sur certains métaux et alliages.* (*Bulletin de la société industrielle de Mulhouse*, mars 1868, p. 138.)

réaction ne s'arrête pas là. L'adhérence de cet oxyde avec le fer constitue un couple voltaïque qui est assez énergique pour décomposer en ses éléments une certaine quantité d'eau. Il se produit de l'oxyde ferroso-ferrique (oxyde magnétique) et l'hydrogène forme de l'ammoniaque avec l'azote de l'atmosphère. Plus le fer est doux, plus la force électro-motrice augmente lorsqu'il est abandonné dans l'eau de mer, et partant plus il s'oxyde rapidement.

La tôle est encore plus altérable que le fer doux quoique leurs forces électro-motrices dans l'eau de mer soient à peu près la même.

Quant à la fonte, son altérabilité varie avec sa qualité : ainsi, d'après M. Becquerel, la fonte blanche qui est très-dure, aigre et cassante ne s'altère pas beaucoup dans l'eau de mer; la fonte grise ou noire, qui est tendre, moins aigre et plus poreuse, s'oxyde davantage, surtout la dernière en raison du graphite qu'elle contient, ce qui détermine, dans son contact avec le fer ou la fonte, des actions voltaïques; enfin la fonte truitée qui est un mélange variable des fontes blanche et noire est celle qui s'altère le moins dans l'eau de mer.

A tous les points de vue, le fer ou la fonte ne présente donc pas de sérieux avantages pour le doublage des navires, mais lorsqu'il est allié à d'autres métaux, l'eau de mer ne lui fait pas subir une oxydation notable. Nous rappellerons à ce sujet que suivant M. Mallet (de Dublin), un alliage composé de 25,40 de cuivre et de 74,60 de zinc, mis en contact avec la fonte, non-seulement protége celle-ci complétement contre l'action corrosive de l'eau de mer dans laquelle ils séjournent ensemble, mais l'alliage lui-même n'est pas sensiblement attaqué dans ces circonstances.

MM. Calvert et Johnson ont étudié, en 1868, l'action que l'eau de mer exerce sur les métaux et leurs alliages, et voici les nombres qui représentent la perte de métal subie pendant un mois par un mètre carré au contact de 100 litres d'eau de mer.

| | |
|---|---|
| Acier | 29,16 grammes. |
| Fer | 27,37 |
| Cuivre pur | 12,96 |
| Cuivre brut | 13,85 |

| | |
|---|---|
| Zinc | 5,66 |
| Fer galvanisé | 1,12 |
| Étain en masse | 1,45 |
| Étain en feuilles | 1,45 |
| Plomb pur | traces. |
| Plomb ordinaire | traces. |

MM. Calvert et Johnson ont plongé dans la mer, pendant un mois, des plaques de 40 centimètres carrés suspendues par une corde de chanvre à une pièce de bois pour éviter toute action galvanique entre les plaques et le bois, et voici la perte qu'ils ont constatée :

| | |
|---|---|
| Acier | 105,31 |
| Fer | 99,30 |
| Cuivre | 29,72 |
| Zinc | 31,34 |
| Fer galvanisé | 14,42 |
| Plomb pur | 25,65 |
| Plomb ordinaire | 25,85 |

Les métaux de cette deuxième expérience ont été plus attaqués que les précédents parce qu'ils ont été exposés à l'action constamment renouvelée de l'eau de mer, et parce que le mouvement incessant de cette eau a déterminé un frottement énergique contre les plaques.

Ces chimistes concluent de leurs recherches que l'acier est le métal qui est le plus attaqué par l'eau de mer et que le fer galvanisé résiste mieux que le fer ordinaire.

Nous ferons remarquer à cette occasion que Davy, dès 1824, avait conseillé de préserver le fer et le cuivre du doublage des navires par le zinc, et avec son grand génie il avait déjà compris le rôle que jouait l'électricité lorsque l'eau mouille les alliages des métaux dont nous venons de parler. Davy avait aussi formulé cette opinion que l'électricité négative ne pouvait pas être favorable à la vie des animaux et des végétaux qui se fixent d'ordinaire aux carènes des navires.

# CHAPITRE XXVII

## AIR MARIN

Des expériences nombreuses ont montré que l'atmosphère qui recouvre les mers était toujours plus saturée de vapeur d'eau que celle des continents, et M. Coupvent des Bois a prouvé que cette saturation était subordonnée, comme l'atmosphère terrestre, à l'état de la température. Le tableau qui suit est le résultat de 284 observations qui ont été faites à ce sujet au moyen de l'hygromètre de Daniel par M. Coupvent des Bois pendant la durée d'un voyage dans l'hémisphère austral et par des latitudes très-différentes.

| LIMITES DES TEMPÉRATURES. | NOMBRE D'OBSERVATIONS. | HUMIDITÉ MOYENNE. |
|---|---|---|
| De — 5° à 0° | 5 | 58,8 |
| De 0° à + 5° | 10 | 85,6 |
| De 5° à 10° | 6 | 93,3 |
| De 10° à 15° | 51 | 90,9 |
| De 15° à 20° | 27 | 83,7 |
| De 20° à 25° | 36 | 78,7 |
| De 25° à 27° | 18 | 82,7 |
| De 27° à 29° | 67 | 85,2 |
| De 29° à 31° | 64 | 81,7 |
| De — 5° à + 31° | 284 | 84,0 |

Ainsi, à part la diminution d'humidité entre — 5 degrés et zéro qui correspond à la région polaire, et l'augmentation entre + 5 et + 15 degrés, l'humidité moyenne, à peu près uniformément sur les océans, est de 84 centièmes, valeur notablement plus forte que celle qui convient aux continents.

Les vents qui balayent la surface des mers, tout en activant l'évaporation de l'eau, entraînent avec eux des particules salines qui peuvent ainsi voyager à des distances considérables. Sur les côtes, par exemple, l'air que l'on respire laisse assez souvent sur les lèvres des traces de chlorure de sodium suffi-

santes pour que la langue puisse le reconnaître. Il n'est pas rare de rencontrer des cristaux très-ténus de ce sel, fixés aux feuilles des arbres sous la forme de givre ou d'une gelée blanche.

D'après M. E. Marchand (de Fécamp), qui a fourni sur ce sujet des indications précieuses, l'air marin, dont tous les jours la thérapeutique apprécie l'importance, ne contiendrait pas seulement du chlorure de sodium, mais encore des acides sulfhydrique, iodhydrique, bromhydrique combinés à l'ammoniaque et à la chaux, puis des matières organiques. « Les vents, agitant, fouettant, divisant souvent avec violence l'onde salée, en détachent, à leur tour, dit M. E. Marchand [1], de nombreuses vésicules saturées de ces mêmes principes. Les sels qui communiquent à l'eau des mers ses propriétés spécifiques sont alors transportés au sein des nuages, et entrent en proportion variable au nombre des éléments que l'analyse permet de constater dans la pluie et les neiges. » Ce sont ces considérations qui font supposer à M. E. Marchand que la neige et les pluies doivent toujours retenir en proportion sensible les principes salifères des mers.

Depuis longtemps on s'est demandé si l'atmosphère marine ne contenait pas une quantité d'acide carbonique supérieure à celle de l'atmosphère terrestre, et Vogel avait admis que l'atmosphère de la mer Baltique, pris à une lieue du rivage, contenait moins d'acide carbonique que l'atmosphère ordinaire, enfin que la proportion de cet acide diminuait à mesure qu'on s'éloignait des continents.

Ce sujet a été contrôlé par M. Thorpe [2], dans l'île de Man, à une égale distance des côtes d'Angleterre, d'Écosse et d'Irlande avec de l'air recueilli à 4 h. du matin et à 4 h. du soir, c'est-à-dire aux époques de minimum et de maximum de température, et il est arrivé à formuler les conclusions suivantes :

1° L'influence de la mer dans nos latitudes en absorbant l'acide carbonique de l'atmosphère n'est pas aussi grande que cela semblait résulter des anciennes expériences de Vogel.

2° La mer ne produit point dans nos latitudes une augmenta-

1. E. Marchand. *Des eaux potables en général*, etc. (*Mémoires de l'Académie de médecine*, et tirage à part, p. 17).
2. E. Thorpe. *Chemical News 1865*, t. XII, n° 316, 22 décembre, p. 297.

tion de la proportion d'acide carbonique dans l'air, comme l'avait trouvé M. Lewy pour l'atmosphère au-dessus de l'océan atlantique près de l'équateur.

3° Les différences observées par M. Lewy entre l'air du jour et de la nuit dans l'Atlantique ne sont point perceptibles dans l'atmosphère de la mer d'Irlande.

4° Au mois d'août 1865, la moyenne de la proportion d'acide carbonique dans l'air, au-dessus de la mer d'Irlande, était 3,08 vol. sur 10,000 vol. d'air, minimum 2,92, maximum 3,32.

L'atmosphère marine dépose parfois sur le littoral une telle quantité de chlorure de sodium qu'elle rend à peu près improductives des étendues considérables de terre arable.

Le sol où ce phénomène s'accomplit se recouvre alors d'efflorescences auxquelles on donne, dans le midi de la France, le nom de *Salant*.

D'après une analyse de M. Paul Bérard, le salant qui s'était formé dans la plaine d'Agde (Hérault) avait pour composition centésimale.

| | Surface. | 30 centim. de profondeur. |
|---|---|---|
| Sulfate de chaux | 0,176 | 0,051 |
| Chlorure de sodium | 6,163 | 0,761 |
| Sulfate de magnésie | 0,227 | 0,129 |

M. Bérard considère que l'on rendrait à cette terre sa fertilité en la drainant de manière à permettre aux eaux pluviales d'entraîner ces sels qui sont, en effet, très-solubles.

# LIVRE TROISIÈME

## PRINCIPES CONSTITUTIFS PROPRES AUX EAUX DOUCES ET AUX EAUX MINÉRALES

---

## CHAPITRE I

### GAZ EN GÉNÉRAL

Presque toutes les eaux, surtout celles qui sont minérales, froides, tempérées et thermales, contiennent en dissolution des gaz dont la quantité et la composition sont très-variables. On y distingue principalement l'oxygène et l'azote dans des rapports toujours différents de ceux qui constituent l'air ambiant, des hydrogènes carbonés, de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique.

Ce sont là les gaz *dissous* dont la composition et la quantité ont toujours des rapports directs avec la constitution du sol, la nature et la thermalité des eaux qui les charrient.

Indépendamment de ces gaz, un très-grand nombre de sources minérales entraînent avec elles, par leur mouvement ascensionnel, des quantités parfois considérables de ces éléments gazeux qui viennent, sous la forme de bulles plus ou moins volumineuses, se disperser dans l'espace; ce sont les gaz *spontanés ou interposés* dont une partie, sans doute à l'état de dissolution, lorsque les eaux occupaient encore les profondeurs du sol, tend à s'en éliminer à mesure que leur compression diminue.

La solubilité partielle dans l'eau de l'oxygène et de l'azote qui composent l'air, explique suffisamment leur présence dans les eaux de rivières et de mer qui sont continuellement en contact avec l'atmosphère. Mais ce qu'on explique moins facile-

ment, c'est leur existence dans les eaux douces de sources et dans les eaux minérales.

Quelques géologues, parmi lesquels on remarque Salaignac, pour développer la théorie de la chaleur centrale de la terre, ont cru voir dans l'émission de ces gaz les produits résultant de la combinaison de différents corps arrivant par un conduit spécial et qui, en réagissant les uns sur les autres au point de jonction ou foyer, donneraient naissance à l'oxygène, à l'azote, à l'acide carbonique, à l'acide sulfhydrique, et que les sources abandonnent lorsque la pression ne se fait plus sentir.

Pour d'autres savants qui nous semblent plus dans le vrai en ce qui concerne certaines natures de terrain, l'air des eaux des sources simples et des sources minérales, froides et chaudes provient uniquement de l'atmosphère. Pour les uns, les montagnes sont douées d'une puissante absorption qui aspire l'air et l'eau. Pour les autres, c'est l'atmosphère qui par sa propre pesanteur et par son mouvement de circulation dans les filons, les fentes des rochers et dans les couches de terrain, fournit l'air que les chimistes ont constaté dans les eaux. Witting avait admis que cette propriété absorbante de la terre pouvait s'élever jusqu'à 20 milles géométriques. Enfin M. Saigey [1] allant moins loin, dit : « En général les couches sédimentaires du globe sont imprégnées d'air. Ce fluide circule dans les fissures des roches plus compactes et cristallisées; ses mouvements sont lents, il est vrai, et d'autant plus lents que les passages sont plus étroits; mais enfin la pression atmosphérique s'y fait sentir, et les variations barométriques observées à la surface sont nécessairement accompagnées de variations au-dessous de cette surface, d'où résulte, soit la sortie, soit l'introduction d'une certaine quantité d'air et, en général, un déplacement plus ou moins considérable de ce fluide intérieur. »

Ainsi, d'après M. Saigey, l'air sortirait de la terre par exhalaison et y rentrerait par absorption; ce qui produirait un flux et un reflux perpétuel, ou mieux un mélange incessant entre l'atmosphère libre et l'atmosphère souterraine.

Un fait se dégage de toutes les observations qui précèdent, c'est que l'air ambiant est bien, comme nous l'avons déjà dit,

1. Saigey. *Revue scientifique et industrielle* du docteur Quesneville, 1851, t. V, p. 179.

le réservoir naturel sinon unique, du moins principal des gaz souterrains émis par les eaux telluriques, mais seulement en ce qui concerne l'azote et l'oxygène. Quant aux autres gaz, tels que les acides sulfhydrique et carbonique, leur origine est évidemment différente.

Pour nous, l'azote se retrouve presque toujours dans les eaux minérales à l'état de liberté ou de dissolution, parce que ses propriétés inactives ne lui permettent pas, comme l'oxygène, de subir des transformations ou des combinaisons pendant son passage à travers les composés minéraux et même organiques du sol. L'oxygène, au contraire, est toujours moins abondant dans les eaux et dans leurs produits gazeux que dans l'air, parce qu'il est constamment en contact avec des substances qu'il métamorphose, en un mot qui l'absorbent en tout ou en partie, à mesure de la pénétration de l'air dans le sol.

Maintenant comment peut-on expliquer la présence de ces grandes quantités d'acide carbonique, d'acide sulfhydrique et quelquefois d'hydrogènes carbonés, si l'on ne leur reconnaît pas une autre origine que l'air ambiant? il s'opère, à n'en pas douter, dans le sein de la terre, soit par l'action d'un reste d'activité plutonique, soit par des réactions chimiques incessantes entre les divers éléments minéraux mis en contact par l'eau en vapeur ou liquide, des décompositions dont le résultat se traduit par la formation de composés minéraux solides, nouveaux, que les eaux dissolvent, et par des produits gazeux que les sources rejettent au dehors.

Parmi les sources minérales qui permettent le mieux de reconnaître cette double origine des gaz souterrains, nous citerons celles de Néris, dans lesquelles l'analyse constate la présence de l'azote, qui a, sans aucun doute, pour origine l'atmosphère, et celle d'une notable proportion d'acide carbonique qui paraît, au contraire, provenir d'actions chimiques tout à fait dépendantes de la cause qui échauffe souterrainement ces eaux; quant à l'oxygène, il y fait complétement défaut.

Il est encore probable que dans certaines circonstances les gaz spontanés et les gaz dissous dans les eaux souterraines proviennent, en partie, de la destruction de matières organiques enfouies pendant les révolutions terrestres.

L'air, avons-nous dit plus haut, peut se trouver dans les eaux

à l'état de dissolution et à l'état d'interposition. Ainsi, lorsqu'il est en très-minime proportion, il est tenu en dissolution, et alors pour constater sa présence, on est obligé de l'expulser par la chaleur. Si, au contraire, le volume est plus considérable, il est entraîné avec le gaz carbonique. C'est le cas des eaux de Vichy, dans lesquelles M. Bouquet n'a pas trouvé d'air dans le gaz spontané recueilli aux sources. Mais en opérant différemment, c'est-à-dire en faisant bouillir l'eau minérale dans l'appareil classique de Priestley, nous avons remarqué que l'eau de l'enclos des Célestins, à Vichy, n'était pas absorbable en totalité par la potasse, et que le résidu était un mélange d'oxygène et d'azote.

On a eu souvent l'occasion d'observer qu'à l'approche des orages, et chaque fois que le baromètre annonçait une augmentation ou une diminution dans la pression atmosphérique, les bouillonnements gazeux se faisaient remarquer avec plus ou moins de force. A ce moment, d'épaisses vapeurs s'élèvent à la surface des piscines, et l'eau des sources acquiert parfois une température un peu plus élevée. Les eaux minérales sulfurées de certaines stations répandent une odeur d'hydrogène sulfuré plus forte, et qui s'étend plus au loin quand le baromètre s'abaisse et que le temps est orageux. La cause de ce phénomène peut s'expliquer par la diminution de pression, qui permet aux gaz souterrains de se dégager avec plus de facilité.

D'après M. Bertrand, l'abondance des gaz, à certaines époques de l'année, serait due à l'électricité qui, dans ses communications de la terre à l'atmosphère, ou réciproquement, suit de préférence les ramifications tortueuses des sources minérales; ou bien encore à la plus ou moins grande abondance de gaz résultant de la plus ou moins grande difficulté que l'état de l'atmosphère extérieure oppose à sa dissipation.

En général, plus les sources minérales sont profondes, plus la composition des gaz qu'elles émettent est constante. Cette permanence s'observe surtout auprès des sources dites géologiques et à haute thermalité : nous citerons, comme exemple, la source de César, à Néris, dont la température est de 52 degrés; les gaz spontanés de cette eau thermale analysés par nous, en 1857 et en 1865, avaient une composition presque identique.

La saison paraît avoir une certaine influence sur la quantité de gaz qui se dégage des sources : nous citerons l'eau de Coëze en Savoie, qui, au dire des habitants, laisse perdre à son point d'émergence plus de gaz au printemps et en été qu'en hiver.

Relativement à l'intermittence de l'émission des gaz, on connaît beaucoup de sources dans lesquelles ces produits n'arrivent au jour que de temps à autre; mais on voit aussi que l'émission périodique coïncide avec l'intermittence de l'eau elle-même. Ce phénomène, que nous avons déjà décrit avec tous les détails possibles (page 98), peut avoir pour cause, lorsque le volume de l'eau n'est pas influencé, les efforts que font les gaz pour vaincre les obstacles qui s'opposent à leur sortie.

Pour les eaux douces et l'eau de mer réunies en très-grande masse, le volume des gaz dissous est-il en rapport avec la pression qu'ils subissent de la part de ces liquides? Il est généralement reconnu que l'eau absorbe en dissolution un volume de gaz d'autant plus grand qu'elle est mise en présence des gaz plus comprimés et qu'elle est plus pressée par eux. Puisqu'à la température de 15° + 0, et à la pression de 760 millimètres, l'eau dissout 1/33 de son volume de gaz, il en résulterait, si cette loi était parfaitement exacte, que, pour l'eau des mers, puisée à 1,000 mètres et subissant une pression évaluée à 100 atmosphères, cette eau, disons-nous, devrait contenir cent fois plus de gaz qu'à sa surface. Mais, selon Aimé, cette théorie se trouve en désaccord complet avec ses expériences.

D'après les analyses de ce physicien, le volume des gaz en dissolution va en diminuant à mesure que l'on s'enfonce davantage dans la mer. De l'eau puisée à 65 mètres dans la Méditerranée contenait la centième partie de son volume de gaz; à 225 mètres, le volume gazeux n'était pas la cinquantième partie de celui de l'eau; à 1249 mètres, l'eau ne contenait plus de gaz, ou du moins en proportion appréciable; à 1606 mètres, il y avait absence complète de gaz.

### § Ier. — Aération des eaux douces.

*L'eau contient de l'air*, a dit Diogène. Cette opinion formulée 470 ans avant Jésus-Christ ne s'est pas démentie un seul ins-

tant; seulement, ce qu'on considérait alors comme de l'air, était un mélange d'oxygène, d'azote, d'acide carbonique et d'acide sulfhydrique. Mais l'air proprement dit ne fut bien distingué dans les eaux qu'après les travaux de Bergmann et par les belles recherches de Priestley, Scheele et Lavoisier.

L'air étant un mélange de 79 parties d'azote et de 21 parties d'oxygène considérées en volume, et dont la solubilité dans l'eau est un peu différente, il doit en résulter que les eaux renfermeront celui des deux qui s'y dissout le mieux. C'est ce que l'analyse constate dans la grande majorité des cas; or, comme un volume d'azote se dissout dans 62 volumes, et un volume d'oxygène dans 27 volumes d'eau distillée, toutes les eaux naturelles contiennent donc de l'air moins riche en azote qu'en oxygène : cette découverte est attribuée à Priestley.

L'eau de rivière tient en dissolution, d'après des expériences anciennes de Gay-Lussac et de de Humboldt, de l'air formé de 31 à 32 p. 100 d'oxygène et de 68 à 69 p. 100 d'azote, soit 1/25 de son volume d'air; mais ces nombre sont subordonnés à plusieurs causes dont on doit tenir compte.

Il est d'abord généralement admis que l'eau de rivière, continuellement en contact avec l'atmosphère, est saturée d'oxygène et d'azote d'après l'ordre de leur solubilité respective. Cependant M. Poggiale a eu l'occasion d'observer que l'eau de la Seine était encore susceptible d'absorber une nouvelle quantité d'oxygène [1].

Tout le monde sait que les gaz se dissolvent d'autant mieux dans l'eau que la température de celle-ci est moins élevée : M. Morren a fait à cet égard des expériences très-intéressantes, tant sur l'eau douce que sur l'eau de mer, et qui ont été confirmées depuis par M. Poggiale avec l'eau de la Seine. Ainsi, d'après M. Morren, les eaux douces dissolvent plus d'air atmosphérique que l'eau de la mer, résultat qu'explique la saturation de cette dernière par des principes salins. En hiver et au printemps, la quantité de gaz dissous dans l'eau douce varie depuis 1/30 jusqu'à 1/25 et même 1/20 de leur volume. L'oxygène a été trouvé en proportion identique à celle indiquée déjà par de Humboldt et Gay-Lussac; c'est-à-dire 32 p. 100.

1. Poggiale, Recherches sur la composition de l'eau de la Seine. (*Recueil de mémoires de médecine militaire*, 1856.)

Sous l'influence de la lumière solaire et diffuse, et surtout des animalcules microscopiques de couleur verte, la proportion de l'oxygène des eaux douces est très-variable, tandis que celle de l'azote reste stable. Mais l'oxygénation de l'eau est moindre au lever du soleil, et est à son maximum de quatre à cinq heures du soir, etc. Un temps couvert, froid et pluvieux fait disparaître la succession régulière de ces phénomènes. L'oxygène que l'eau ne peut tenir en dissolution retourne dans l'air pendant le jour et la nuit, mais il disparaît plus vite le jour que la nuit.

M. Poggiale opérant avec de l'eau de Seine, a fourni des nombres qui méritent d'être signalés. Ainsi, tandis qu'à la température de 1, 2, 3 et 5° + 0, un litre d'eau de la Seine tenait en dissolution 9, 10, 11 et 12 millilitres d'oxygène et 22, 23, 24 millilitres d'azote ; à la température de 19, 22, 25 et 26° + 0, la quantité d'oxygène n'était plus que de 5 à 6 millilitres, et celle de l'azote de 11, 16 et 18 millilitres.

M. Gérardin [1] a déterminé la quantité d'oxygène dissous dans l'eau de pluie et il arrivé aux résultats suivants :

| | | | Oxygène par litre. |
|---|---|---|---|
| 29 octobre 1872 | | | 8 cc, 00 |
| 25 novembre | | | 8, 66 |
| 26 — | | | 6, 31 |
| 27 — | | matin | 9, 60 |
| 27 — | | midi | 8, 80 |
| 27 — | | soir | 5, 26 |
| 28 — | | | 5, 18 |
| 29 — | | matin | 6, 38 |
| 29 — | | soir | 9, 44 |
| 30 — | | | 7, 56 |
| 2 décembre | | | 7, 54 |
| 4 — | | | 6, 41 |
| 7 — | | | 8, 08 |
| 8 — | | | 8, 00 |

D'après M. Gérardin, les pluies fines et persistantes seraient moins riches en oxygène que les pluies abondantes, dans ce cas, la division des gouttes d'eau semblerait augmenter la surface de déperdition de l'oxygène dissous.

Ce chimiste a dosé également l'oxygène dissous dans l'eau de Seine pendant la crue anomale qui a eu lieu dans les deux derniers mois de l'année 1872, et voici ce qu'il a observé :

1. *Comptes-rendus des séances de l'Académie des Sc.*, t. LXXV, 1872, p. 1714.

| | Oxygène par litre. | L'étiage étant au Pont-au-Change. |
|---|---|---|
| Le 9 octobre | 7,50 | 1,m80 |
| Le 30 — | 6,00 | 2, 10 |
| Le 19 novembre | 7,98 | 4, 00 |
| Le 24 — | 6,66 | 5, 20 |
| Le 27 — | 6,80 | 5, 30 |
| Le 1er décembre | 7,02 | 5, 80 |
| Le 2 — | 7,56 | 5, 90 |
| Le 4 — | 7,66 | 5, 80 |
| Le 8 — | 7,20 | 5, 90 |

On voit que l'abondance des eaux dans un fleuve quelconque n'influe pas sensiblement sur le volume d'oxygène dissous.

Quant aux eaux douces des sources, soit que, par suite de l'infiltration de l'air dans les couches plus ou moins profondes du globe, l'oxygène ait été absorbé par des substances minérales, végétales et animales, toujours est-il que l'on y retrouve rarement de l'air en composition tout à fait identique à celle des meilleures eaux de rivière. Il existe en France, dans la petite ville de Neubourg (Eure), une source d'eau douce qui laisse constamment dégager de l'air chargé d'une telle quantité d'oxygène qu'il rallume les corps en ignition ; M. Jacquelain qui en a fait l'analyse a obtenu la composition suivante.

| | |
|---|---|
| Oxygène | 44,6 |
| Azote | 55,4 |
| | 100,0 |

Quelquefois le gaz qu'on retire des eaux de sources, ou qui s'en dégage spontanément, consiste en azote sans trace d'oxygène : nous citerons, à cet égard, l'eau du puits foré de l'abattoir de Grenelle qui ne contient que de l'acide carbonique et de l'azote. Cette eau répand au trou de sonde une odeur manifeste d'acide sulfhydrique qui indique que pendant ses circuits souterrains l'un des éléments de l'air dont elle était saturée dans l'origine a d'abord été absorbé en totalité, puis que des sulfates ont été réduits par des matières organiques, aussi contient-elle peut-être une petite quantité d'hyposulfite.

Ces variations dans le volume d'air contenu dans les eaux douces expliquent pourquoi certaines eaux souterraines sont moins propres pour faciliter la digestion que les eaux courantes qui reçoivent plus directement l'action de l'oxygène ambiant.

Ce sujet nous a fourni l'occasion d'étudier le mode d'aération

des eaux douces souterraines ou courantes et voici les principaux faits que nous avons déduits de notre travail [1].

Avant de repousser aussi systématiquement qu'on le fait toutes les eaux de sources pour la boisson, peut-être aurait-on dû d'abord comparer leurs propriétés et jusqu'à leurs effets, avec les eaux dites courantes, lorsque les unes et les autres sont placées dans des conditions identiques. Ainsi, une eau de source vaudra une eau courante toutes les fois qu'elle aura reçu suffisamment le contact de l'air, afin qu'elle puisse se saturer d'oxygène, d'azote et d'acide carbonique ; qu'elle marquera de 12 à 24 degrés à l'hydrotimètre, qu'elle dissoudra le savon sans produire de grumeaux, et enfin que les bicarbonates seront les sels essentiels de sa minéralisation.

Et d'abord nous constatons que les puits artésiens, qui rendent de si grands services aux populations éloignées des cours d'eau ou des sources de bonne nature, ne sont que des sources artificielles dont le point d'émergence ou le griffon, au lieu d'être au ras du sol comme vers les sources naturelles, se trouve généralement à des profondeurs très-grandes ; il en résulte que les eaux des puits artésiens, comme celles des sources naturelles, ne se saturent des éléments de l'air qu'après avoir reçu le contact direct de l'atmosphère ambiante.

Examinons ce qui se passe avec les puits artésiens de Grenelle et de Passy, dont l'importance et l'utilité ne sont plus un objet de doute pour personne.

Tout le monde sait que ces sources ont pour origine une immense nappe d'eau qui s'étend jusque dans le département de l'Aube (environs de Troyes); or, leurs eaux circulant à des profondeurs considérables à l'abri du contact de l'air, entre des couches de terrain plus ou moins perméables, arrivent par les trous de sondes, dépouillées, ou à peu près, de l'un des éléments importants de l'air atmosphérique, l'oxygène : l'odeur d'acide sulfhydrique qu'elles répandent à l'endroit même où elles surgissent du sol témoigne assez que, si l'air a pu pénétrer jusqu'à elles, l'oxygène a dû être absorbé avec une grande rapidité.

En thèse générale, toute eau de source qui, en s'épanchant

1. *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. XLV, page 126, 1864, et *Mémoires de l'Académie de Médecine 1863*, t. XXVI, p. 229.

sur le sol, reçoit pendant un certain temps le contact direct de l'air, perd par cela même, et à mesure qu'elle abandonne son point d'émergence, le caractère de son origine première, et ne doit plus être considérée que comme une eau courante proprement dite. Mais s'il en était autrement, toutes les eaux des ruisseaux, et même des rivières, qui, après une succession de beaux jours, n'ont pas été mélangées avec des eaux atmosphériques, ne seraient plus que des eaux de sources dans l'acception que l'on paraît attacher à ce mot.

Pour aérer les eaux douces, le moyen le plus simple et tout à la fois le plus sûr, consiste à les faire circuler à l'air libre, en ayant le soin de renouveler leurs surfaces par des chutes réitérées ou par des écoulements prolongés. Si l'on analyse les gaz avant et après cette opération, on voit qu'ils ont une tendance très-grande à se mettre en équilibre stable avec ceux de l'atmosphère ambiante, mais ensuite que la différence de solubilité de gaz carbonique, azote et oxygène, détruit cette stabilité ; nous reviendrons tout à l'heure sur l'explication de ce phénomène.

Afin de nous rendre compte du temps que mettent les eaux douces non aérées pour absorber les éléments de l'air, nous avons exécuté les expériences suivantes.

Et d'abord, pour rendre nos analyses comparables, voici comment nos opérations ont été conduites :

L'eau a été placée dans un ballon dont on avait déterminé à l'avance la capacité, et l'on y a ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique, afin de dégager l'acide carbonique libre et combiné, en même temps que l'azote et l'oxygène. Un tube recourbé et plein d'eau a été disposé sur le ballon pour conduire les gaz dans une éprouvette pleine de mercure ; on a chauffé le ballon et l'on a prolongé l'ébullition du liquide jusqu'à ce que celui-ci eût diminué d'un huitième environ.

Le mélange des gaz ramené à la température ambiante a été traité par la potasse caustique, qui a fait connaître le volume de l'acide carbonique libre et combiné ; on a ensuite introduit dans l'éprouvette de l'acide pyrogallique qui a absorbé tout l'oxygène.

Les gaz carbonique, azote et oxygène, ont été calculés à la température de 0° et sous la pression de 760 millimètres.

Voilà pour l'analyse des gaz dissous dans les eaux ordinaires,

et dans lesquelles nous voulions connaître les proportions relatives de l'air et de l'acide carbonique.

Pour les recherches qui suivent, nous avons fait bouillir pendant une heure environ un certain volume d'eau douce, afin de la priver complétement de l'oxygène et de l'azote qu'elle contenait, et ensuite d'une partie de son acide carbonique ; l'eau, encore bouillante, était introduite dans des vases de grès, bouchés aussitôt avec soin.

Un examen préalable nous ayant montré que l'eau avait été entièrement privée d'air, nous l'avons soumise, pendant un temps déterminé, à une filtration active et continue, afin qu'elle pût absorber le plus promptement possible les gaz éliminés par l'ébullition ; voici les résultats que nous avons obtenus [1].

De l'eau de la Seine, puisée au pont de la Concorde le 2 et le 5 octobre 1861, et alors que la cote du Pont-Royal était au-dessous de 0°, contenait, en principes gazeux, par litre :

| | Cent. cubes. | Cent. cubes. |
|---|---|---|
| Acide carbonique libre et combiné. . . . | 60,00 | 59,25 |
| Azote . . . . . | 14,60 | 15,02 |
| Oxygène. . . . . | 7,69 | 6,39 |
| | 82,29 | 81,26 |

La même eau, mais bouillie, ainsi que nous venons de le dire, et soumise ensuite à une filtration incessante, afin de l'aérer le plus possible, a donné les résultats suivants :

| | Après 1/2 h. | Après 1 h. | Après 2 h. | Après 6 h. |
|---|---|---|---|---|
| | Cent. c. | Cent. c. | Cent. c. | Cent. c. |
| Acide carbonique libre et combiné. | 24,75 | 24,20 | 25,05 | 25,41 |
| Azote . . . . . | 12,36 | 13,74 | 12,94 | 13,20 |
| Oxygène . . . . . | 4,90 | 5,32 | 6,07 | 6,57 |
| | 42,01 | 42,26 | 44,06 | 47,18 |

1. Les nombres que nous indiquons ne peuvent être considérés comme absolus parce que les opérations qu'on fait subir aux gaz sous l'eau pour les isoler les uns des autres apportent quelques changements dans les résultats qu'on en attend. Ainsi, par le fait de la dilatation et de la volatilisation de l'eau contenue dans le ballon, le liquide qui, plus ou moins privé d'air, se rend et se condense dans l'éprouvette, se resature de nouveau des gaz dégagés avec lui à mesure qu'il se refroidit. D'une autre part, le transvasement des gaz sous l'eau pour en séparer l'acide carbonique et l'oxygène au moyen de la potasse et de l'acide pyrogallique diminue encore d'une manière sensible le volume du mélange gazeux. Ces quelques observations suffisent pour montrer que l'on obtient des résultats d'autant plus exacts que les gaz sont le moins de temps possible au contact de l'eau.

Ces analyses démontrent avec quelle rapidité les eaux non aérées absorbent les éléments de l'air, afin de se mettre en équilibre avec l'atmosphère ambiante ; il est en effet digne de remarque qu'après quelques heures d'une agitation active, ainsi que le produirait un écoulement incessant, l'eau absolument privée d'air avait repris à l'atmosphère, sauf l'acide carbonique, presque tout l'oxygène et l'azote éliminés par l'ébullition.

Poursuivant cet ordre de recherches sur les eaux des sources qui sont complétement privées d'oxygène ou à peu près, nous avons choisi l'eau du puits artésien de Passy, et nous avons cherché à déterminer le volume de ce gaz qu'elle absorberait dans un temps déterminé.

Le 22 octobre 1861, nous avons puisé de l'eau de ce puits à l'endroit même où elle arrive à la surface du sol, et avant qu'elle ait reçu le contact de l'atmosphère ; un litre nous a donné :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique libre et combiné. . . . . | 33,84 |
| Azote. . . . . | 20,00 |
| Oxygène . . . . . | 1,92 |
| | 55,76 |

Sous le rapport de l'oxygène, l'eau du puits artésien de Passy n'est donc pas aérée, et elle se rapproche beaucoup plus par son volume d'azote et son odeur spéciale, des eaux minérales sulfureuses faibles, que des eaux douces proprement dites. Telle qu'elle jaillit du sol, elle est en effet désagréable à boire et ne remplit aucune des conditions que l'on recherche dans les eaux douces habituellement potables.

Mais, exposée à l'air libre, en l'agitant sans cesse pendant un certain temps, elle ne tarde pas à acquérir peu à peu toutes les propriétés des eaux douces courantes, sauf sa température qui, par un artifice quelconque, aurait besoin d'être abaissée si l'on devait la consacrer surtout à l'usage de la boisson.

Voici, en ce qui concerne les gaz, les résultats que nous avons obtenus :

| | FILTRATION A L'AIR | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Après 1/2 heure | Après 1 heure | Après 2 heures | Après 5 heures | Après 10 h. |
| | cc | cc | cc | cc | cc |
| Acide carbonique libre et combiné. . . | 33,89 | 33,92 | 33,98 | 34,05 | 34,55 |
| Azote. . . . . | 19,90 | 19,08 | 18,33 | 17,30 | 15,55 |
| Oxygène. . . . . | 5,70 | 7,60 | 8,61 | 8,90 | 9,17 |
| | 59,49 | 60,30 | 60,97 | 60,22 | 59,27 |

Lorsqu'on voit une eau de source, comme celle du puits artésien de Passy, se saturer d'oxygène avec une telle rapidité, on peut se demander maintenant si l'on doit considérer comme eaux de sources, toutes celles qui ont reçu pendant un certain temps le contact de l'atmosphère ambiante, et qui y ont été agitées de mouvements incessants ? N'est-il pas évident que, sauf la nature quelquefois exceptionnelle de leurs principes minéraux, et dont on doit tenir compte lorsqu'il s'agit de faire un choix, les caractères de ces prétendues eaux de sources se confondent avec ceux des eaux courantes ? Prise à Passy, l'eau du puits artésien est une eau de source non aérée, et par conséquent peu propre aux usages ordinaires de la vie, mais la même eau, conduite au contact de l'air à une grande distance de son point d'émergence, devient une eau courante ; l'eau de la Dhuis, à ses griffons, est encore une eau de source, mais amenée à Paris dans son aqueduc couvert, elle devient eau courante, et comme telle est assimilable aux eaux de rivières, puisque, comme ces dernières, elle a pu se saturer suffisamment des principes de l'air.

D'une autre part, si les éléments de l'air proprement dit jouent un rôle important dans les eaux douces potables, il est hors de doute aussi que l'acide carbonique y est non moins indispensable que l'oxygène et l'azote ; nous croyons inutile de rappeler avec quelle facilité l'estomac digère les eaux minérales bicarbonatées, quoique absolument privées d'air, mais qui renferment toujours un grand excès de gaz carbonique libre.

Une expérience décisive nous a même prouvé que sans acide carbonique libre et sans bicarbonates, les eaux douces cessent d'être potables ; ainsi, de l'eau de la Seine bouillie et tout à fait privée d'oxygène, d'azote, d'acide carbonique libre et de bicarbonates, a été agitée à l'air pendant douze heures. Après ce

temps, l'eau avait repris à l'atmosphère plus d'oxygène et presque autant d'azote qu'avant d'avoir été chauffée, et cependant elle n'a pu être digérée que très-difficilement ; elle se comportait, en un mot, comme une eau lourde.

Ainsi l'oxygène et l'azote restitués à de l'eau bouillie n'ont pas servi à la rendre légère, c'est qu'il lui manquait de l'acide carbonique libre et des bicarbonates.

Quoique agitée d'une manière incessante pendant douze heures à l'air, cette eau non aérée ne pouvait reprendre aussi rapidement à l'atmosphère le même volume d'acide carbonique qu'elle contenait avant toute opération, parce que ce dernier gaz, quoique plus soluble dans l'eau que l'oxygène et l'azote, existe dans l'atmosphère ambiante en proportion beaucoup moins considérable que celle de ces derniers éléments, et enfin que les carbonates neutres ou les sesquicarbonates formés par l'ébullition de l'eau, n'ont pu être ramenés à l'état de bicarbonates.

Nous avons dit précédemment que d'après les analyses de M. Poggiale, l'eau de la Seine, agitée de nouveau à l'air, était susceptible de se saturer d'un volume encore plus grand d'oxygène et d'azote ; en voici l'explication d'après nos expériences.

Nous constaterons d'abord, avec M. Poggiale, que dans l'eau de la Seine, la proportion de l'acide carbonique, de l'azote et de l'oxygène, est assez variable aux diverses époques de l'année, variations que ce chimiste attribue à la présence des matières organiques qui absorbent ces éléments gazeux, du moins l'oxygène.

Mais nous croyons encore que la facilité plus ou moins grande qu'ont les gaz carbonique, azote et oxygène de se dissoudre dans les eaux courantes, est aussi l'une des causes de ces variations.

Lorsque les eaux de sources, faiblement aérées, reçoivent le contact de l'atmosphère, le premier effet qu'elles subissent est de se saturer d'oxygène et d'azote dans de certaines limites ; mais à mesure qu'elles s'épanchent à la surface du sol, et que les chutes réitérées qu'elles subissent ont multiplié leurs surfaces, elles absorbent insensiblement de l'acide carbonique ambiant, gaz qui, en raison même de sa grande solubilité, dé-

place peu à peu de l'oxygène et de l'azote primitivement dissous. Il en résulte que plus une eau douce est saturée d'acide carbonique libre, moins elle contient d'oxygène et d'azote. Nos études spéciales sur les eaux minérales nous ont prouvé depuis longtemps que les gaz spontanément émis par les sources bicarbonatées sodiques ou calciques et très-riches en acide carbonique libre, contenaient toujours plus d'oxygène et d'azote que les gaz dissous. Il nous est même arrivé souvent de ne pouvoir constater l'existence de l'oxygène et de l'azote en dissolution dans les eaux, alors que les gaz spontanés de celles-ci en renfermaient un volume notable. Dès cette époque, nous avons attribué ce résultat au déplacement de l'air dissous par le grand excès de gaz carbonique libre.

Le même phénomène s'accomplit entre l'oxygène et l'azote, et l'expérience faite avec l'eau du puits artésien de Passy nous en fournit le meilleur exemple. Ainsi, d'après le tableau que nous avons donné plus haut et qui résume nos analyses, on remarque que plus l'eau a reçu le contact de l'air, plus elle a absorbé d'oxygène et plus elle a perdu d'azote.

Ces faits de déplacement des gaz les uns par les autres ont été déjà observés à l'occasion d'un travail que nous avons entrepris, avec M. l'ingénieur des mines Jutier, sur les eaux minérales de Plombières [1]; en voici un exemple :

| | Quantité de gaz pour 1 litre d'eau. | Proportion pour 100 parties | |
|---|---|---|---|
| | | Oxygène | Azote. |
| SOURCE THERMALE MARQUANT 65°,21 AU GRIFFON. | cc | cc | cc |
| 1° Eau prise à l'émergence. . . . . | 12,6 | 15,9 | 84,1 |
| 2° Eau abandonnée pendant 21 heures à la température et dans le bassin de la source. . . | 13,5 | 27,7 | 72,3 |
| SOURCE THERMALE MARQUANT 40°,46 AU GRIFFON. | | | |
| 1° Eau prise à l'émergence. . . . . | 16,4 | 25,1 | 74,9 |
| 2° Eau abandonnée pendant 21 heures à la température et dans le bassin de la source . . . | 16,3 | 29,7 | 70,3 |

Ainsi ces expériences montrent que l'eau minérale, au moment de son émergence, contient un volume de gaz qui correspond à peu près à son degré de saturation dans les conditions de température dont elle jouit ; mais abandonnée à l'air, et en

1. Jutier et Lefort. *Etudes sur les eaux minérales et thermales de Plombières*. Paris, 1862.

perdant une partie de son calorique, elle absorbe rapidement de l'oxygène, et expulse de l'azote en quantité correspondante, jusqu'à ce que le rapport s'établisse à peu près dans les proportions de 29 à 71.

D'après cela, nous sommes amené à conclure que pour l'approvisionnement des villes, et lorsqu'on ne dispose que de sources, soit naturelles, soit artésiennes, il est indispensable de faire circuler les eaux à l'air, en les plaçant dans des conditions telles, qu'elles puissent se saturer le plus possible d'acide carbonique, d'oxygène et d'azote, et enfin que les matières organiques ne puissent leur soustraire le second de ces gaz.

Ces précautions sont surtout indispensables pour les sources qui émergent des terrains tertiaires et sédimentaires. On n'ignore pas, en effet, que les sources de ces terrains sont souvent moins saturées d'acide carbonique libre que celles qui ont pour point de départ les terrains primitifs, de transition ou volcaniques.

Est-ce à dire pour cela, et en s'appuyant seulement sur la proportion du gaz carbonique libre, que les sources de terrains cristallisés sont toujours préférables aux sources des terrains sédimentaires? Tel n'est pas notre avis. En effet, si les premières sont plus riches en gaz carbonique, elles sont aussi généralement plus chargées de silice, et moins saturées d'air et de sels minéraux de toute nature, principalement de bicarbonate de chaux. Au contraire, lorsque certaines eaux des terrains sédimentaires, par leur contact prolongé à l'air, ont dissous la plus grande quantité possible d'acide carbonique libre, d'oxygène et d'azote, et qu'elles contiennent du bicarbonate de chaux en proportion telle qu'elles dissolvent le savon sans produire de grumeaux, ces eaux, disons-nous, ne laissent rien à désirer, toutes choses égales d'ailleurs, soit pour la boisson, soit pour l'économie domestique.

Nous n'insisterons pas sur la composition de l'air de l'eau à l'état solide. M. Boussingault a prouvé que l'air renfermé dans les pores de la neige recueillie dans les hautes régions ne contient pas plus de 15, 16 et 17 p. 100 d'oxygène. Mais si on tient compte de l'air dissous et de celui qui remplit les pores de la neige, on trouve 20,3 et 21,0 d'oxygène; c'est donc de l'air normal que cette eau contient.

### § II. — Aération des eaux minérales.

La composition de l'air des sources minérales froides et des sources thermales est encore extrêmement variable; souvent même l'analyse n'en constate pas de traces, ou bien encore l'un des deux gaz y manque. On pourrait supposer *à priori* que l'oxygène et l'azote se trouvent en quantité d'autant plus grande que la source possède un plus grand débit et jaillit de roches dans les fissures desquelles l'atmosphère a le plus d'accès, mais il n'en est rien. Nous pourrions citer comme exemples les sources de Vichy et de Néris, qui prennent naissance dans des terrains moitié cristallisés, moitié compactes, renfermant presque tous les terrains de transition. Dans les premières M. Bouquet n'a pu constater la présence de l'air, tandis que dans les secondes l'oxygène fait complétement défaut.

Aucune loi n'est donc applicable à la proportion de l'air émis par les eaux minérales. Cependant plusieurs chimistes ont recherché les modifications que l'oxygène des profondeurs du sol pouvait apporter dans la constitution de certaines eaux. Ainsi, Anglada n'est pas éloigné de croire qu'une partie de ce gaz réagit sur les matières charbonneuses du sol et des eaux elles-mêmes, et qu'il forme de l'acide carbonique. Cette observation n'a trait qu'aux eaux minérales sulfatées, carbonatées et chlorurées. Quant aux eaux sulfurées, ce savant a fait de nombreuses expériences qui lui font admettre que l'oxygène qui pénètre avec l'azote dans ces eaux se combine avec les principes sulfureux de manière à produire des sulfites et des sulfates, aussi les eaux minérales ainsi oxydées ont été désignées sous le nom d'eaux dégénérées, tandis que l'azote, par ses propriétés inactives, se dégage à l'état de pureté.

Depuis longtemps les chimistes ont observé que l'air des eaux sulfurées était formé d'azote pur. Le docteur Pearson reconnut le premier ce fait en 1784, dans les eaux de Buxton ; Garnet, Lambe, Stromeyer, Monheim, Anglada, Longchamp, et MM. Leconte et de Puisaye ont confirmé cette découverte qui s'est depuis généralisée. Nous verrons plus loin les raisons qui s'opposent à ce que l'oxygène puisse se rencontrer à l'état de liberté dans les eaux sulfurées.

L'azote dégagé des sources sulfurées, froides ou chaudes, primitives ou secondaires, provient-il, comme le pensent Anglada et Fontan, des courants d'air souterrains?

M. Filhol, tout en partageant cet avis, croit encore que de la matière organique en voie de décomposition dans les entrailles de la terre a pu absorber une certaine portion d'oxygène, et laisser intact l'azote de l'air. C'est ainsi que l'on peut expliquer, dit-il, pourquoi certaines sources qui ne sont pas sulfureuses peuvent fournir un dégagement plus ou moins abondant d'azote.

Cette hypothèse permet encore à M. Filhol de se rendre compte pourquoi certaines eaux arrivent à la surface du sol sans avoir perdu leur sulfuration, ou du moins sans être sensiblement altérées. La matière organique s'étant d'abord approprié l'oxygène de l'air, les eaux peuvent ainsi arriver parfaitement pures jusqu'aux parties supérieures du sol, où là, rencontrant une nouvelle quantité d'air, elles absorbent une petite quantité d'oxygène.

Comme preuve à l'appui de cette opinion, M. Filhol rappelle que « les eaux sulfureuses des Pyrénées, quoique contenant de l'air en dissolution, lorsqu'elles arrivent à leur point d'émergence, ne renferment encore que des traces à peine appréciables de sulfite, d'hyposulfite ou de sulfate de soude. En effet, l'air qu'elles tiennent en dissolution n'aurait agi que pendant un temps fort court, il en serait autrement si on voulait admettre que c'est le sulfure de sodium qui a absorbé l'oxygène de l'air et mis l'azote en liberté. En pareil cas on ne voit pas comment on pourrait se rendre compte de l'absence presque complète des sulfates, sulfites et hyposulfites dans l'eau minérale. »

La théorie de M. Filhol nous semble loin d'être démonstrative. Il est en effet difficile d'admettre que de l'air circulant dans une dissolution de matière organique et de sulfures alcalins déjà formés puisse céder tout son oxygène à la matière organique plutôt qu'aux sulfures, qui sont, comme on sait, si avides d'oxygène. D'une autre part, on n'ignore pas qu'il est assez souvent difficile de reconnaître des traces d'hyposulfite et de sulfite alcalins dans une grande quantité d'eau sulfurée.

Du moment que nous avons admis l'existence de l'air dans

certaines couches de notre globe, et que les eaux minérales avaient pour origine les eaux douces atmosphériques, on peut bien supposer que l'oxygène et l'azote sont apportés dans le sol par les eaux douces d'infiltration, toutes aérées. Mais on est en droit de se demander si l'azote des eaux sulfurées calciques ne provient pas, pour la plus grande partie, des matières organiques qui ont converti et qui convertissent encore tous les jours le sulfate de chaux en sulfure de calcium.

Aucun chimiste, que nous sachions, n'a recherché les rapports qui existent entre le dégagement du gaz azote et la proportion de la matière organique azoté soluble. Admettre exclusivement, comme l'a fait Anglada, que tout l'azote des eaux sulfurées provient des courants d'air souterrains, c'est supposer que le sol d'où coulent ces eaux possède pour les gaz une perméabilité que l'on rencontre dans toutes les parties de la terre qui donnent naissance aux eaux non sulfurées : or, tous les chimistes savent qu'il existe un grand nombre de sources très-abondantes dans lesquelles l'analyse ne constate pas un peu d'oxygène et d'azote.

Nous sommes donc plus porté à croire que l'azote des eaux sulfurées a une autre origine plus essentielle que celle de l'air souterrain, et qu'il provient de la matière organique azotée décomposée par une température très-élevée, et par les sels alcalins et terreux ; en cela, nous sommes d'accord avec MM. Lecoste et de Puisaye, qui ne regardent pas cette hypothèse comme improbable.

Quoi qu'il en soit, l'oxygène n'a généralement pas été observé dans les eaux sulfurées, et si quelques analyses le mentionnent, nous devons croire qu'il vient des infiltrations d'eaux douces et aérées : M. Filhol a trouvé une quantité assez grande d'oxygène dans les eaux de Bagnères de Luchon recueillies à l'époque de la fonte des neiges, et il pense que ce gaz a été fourni par les infiltrations superficielles.

### § III. — Aération de l'eau de mer

La composition de l'air renfermé dans l'eau de mer a offert à MM. Morren et Lewy l'occasion de plusieurs expériences très-dignes d'intérêt.

Comme nous l'avons dit plus haut, l'eau de mer contient moins d'air que les eaux de rivières, et jamais en proportion constante. Ainsi, tandis que la première en renferme seulement 20 centimètres cubes en moyenne, les secondes en possèdent en dissolution 40 centimètres cubes pour un litre.

Dans l'eau des mers, l'air serait encore plus oxygéné que celui des eaux de rivières : M. Morren, en opérant avec l'eau de la Manche, est arrivé au résultat suivant :

*Pour 1 litre :*

| | |
|---|---|
| Mer haute à 6 heures du matin, oxygène . . . | 33,3 pour 100 |
| — à 6 heures du soir, oxygène. . . . | 33,4 — |
| Mer basse à midi, oxygène . . . . . | 36,2 — |

Il est vrai de dire que M. Lewy, répétant cette expérience avec de l'eau de l'Océan, indique seulement 32,5 et 34,4 d'oxygène pour un litre de liquide.

L'état de la température a sur les eaux de la mer comme sur les eaux douces une grande influence relativement à la proportion de gaz dissous. C'est à la suite d'une succession de beaux jours que l'oxygène y existe en plus grande quantité, et c'est pendant les jours de plus vive lumière qu'il atteint son maximum. Par son refroidissement, l'eau de la mer déverse son excès d'oxygène dans l'atmosphère.

La quantité de gaz varie encore selon la profondeur à laquelle on puise l'eau. Depuis longtemps déjà, M. Darondeau, pendant l'expédition de *la Bonite*, en 1837, a remarqué que dans l'eau du golfe du Bengale, recueillie à la surface de la mer, l'analyse constatait 16 p. 100 d'oxygène et d'azote, et à 200 brasses 42 p. 100.

La présence d'algues a pour but, dit encore M. Morren, de fournir une plus grande quantité d'oxygène, provenant de la décomposition de l'acide carbonique par les végétaux qui s'en approprient le carbone; et si ces végétaux disparaissent, le maximum d'oxygène disparaît avec eux. Quant à l'azote, ses variations sont dans les mêmes limites que celles de l'oxygène.

# CHAPITRE II

## HYDROGÈNES CARBONÉS

### § Ier. — Hydrogènes carbonés dans les eaux douces.

La présence de ces gaz dans les eaux douces peut être considérée comme un indice certain de leur impureté. C'est que, par suite de la décomposition des matières animales et végétales sous l'influence de la lumière solaire et diffuse, ces eaux donnent naissance à des produits ammoniacaux, sulfurés et carboniques, et des composés formés de carbone et d'hydrogène se dégagent. L'hydrogène protocarboné qu'en raison des circonstances de sa formation on désigne encore sous le nom de *gaz des marais*, est celui qui se rencontre en plus grande quantité.

Les gaz hydrogènes carbonés que les chimistes ont reconnu dans certaines sources proviennent toujours de l'infiltration des eaux près desquelles sont situées des conduites à gaz pour l'éclairage des usines, des manufactures, et enfin des eaux croupies.

Peu de chimistes jusqu'à présent se sont occupés de donner la composition des eaux ainsi altérées et d'indiquer les moyens d'y porter remède. Ce point, qui intéresse au plus haut degré la santé publique, mériterait bien cependant d'être étudié d'une manière plus approfondie. Nous devons faire une exception en faveur de M. Maumené, qui, dans ses expériences sur les eaux de l'arrondissement de Reims, a remarqué que l'eau de la rivière de Vesle, à Saint-Brice, renfermait parmi de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, par 100 parties de gaz recueilli pendant les mois de janvier et de juin, jusqu'à 48 p. 100 d'hydrogène protocarboné et 6,6 d'hydrogène bicarboné. Il attribue ce résultat aux eaux bourbeuses d'un égout général qui se déverse dans cette rivière près de laquelle existent un grand nombre d'usines.

D'après M. Eug. Marchand [1], les eaux des rivières qui sont le réceptacle d'un grand nombre d'eaux stagnantes et d'autres

1. Eugène Marchand, de Fécamp. (*Mémoires de l'Académie de médecine*, 1855, t. XIX.)

eaux plus ou moins altérées, ne peuvent pas contenir d'hydrogènes carbonés, parce que ces derniers sont décomposés à l'état naissant par les nitrates des eaux. Mais cette hypothèse ne se concilie guère avec la quantité de nitrate d'ammoniaque que les eaux de marais renferment, concurremment avec les hydrogènes carbonés, et on sait que ces eaux dégagent beaucoup de protocarbure d'hydrogène.

### § II. — Hydrogènes carbonés dans les eaux minérales.

Nous ne connaissons guère que les eaux minérales d'Aix la Chapelle, de Coëze, en Savoie, et de Salles d'Aude (Aude) dans lesquelles MM. Liebig, Pyrame, Morin et Tournal ont reconnu l'existence d'un hydrogène carboné. Dans la première, le gaz protocarboné est en très-minime proportion. Dans la seconde, au contraire, il se dégage spontanément de la source et en grande quantité, tandis qu'une autre partie reste en dissolution.

Dans la troisième, la proportion de carbure d'hydrogène est assez considérable pour s'enflammer lorsqu'on y approche un corps en ignition : le gaz brûle avec une flamme rougeâtre et fuligineuse, mais sans aucune odeur de bitume ou d'hydrogène carboné ; de là le nom de *Fontaine ardente* sous lequel on la désigne dans le pays.

D'après l'examen chimique que nous avons fait de l'eau de cette source [1], et les renseignements qui ont été fournis par M. Tournal, la source de Salles d'Aude emprunterait une partie de sa minéralisation aux terrains d'alluvions qu'elle traverse sur une très-grande étendue : là, se trouvent réunies toutes les conditions essentielles pour la production d'un ou de plusieurs des carbures d'hydrogène ; l'humus y subit le phénomène de l'érémacausie ; l'hydrogène, le carbone et l'oxygène, qui en forment les principes constituants se transforment en d'autres composés parmi lesquels se rencontrent les carbures d'hydrogène et l'acide carbonique.

Il y aurait aujourd'hui un véritable intérêt à rechercher si, sous l'influence d'une certaine température, et des matières ulmiques rassemblées en couches souvent très-épaisses dans la

1. *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. VIII, p. 189, 1868.

terre, certaines eaux minérales ne pourraient pas contenir plus souvent qu'on ne le croit les gaz dont nous venons de parler.

Quant aux eaux des mers, aucun chimiste que nous sachions n'a signalé l'existence en proportion même minime soit du protocarbure, soit du bicarbure d'hydrogène.

## CHAPITRE III

### OXYDE DE CARBONE

Jusqu'à présent l'oxyde de carbone n'a été indiqué que dans l'eau d'un puits artésien, à Cambrai, par M. Tordeux. Suivant ce chimiste, 3 litres 1/4 en contiendraient 27,6 centimètres cubes.

Nous ne parlons pas, bien entendu, de l'oxyde de carbone qui se dégage souvent en abondance des eaux stagnantes, et qui est produit par la décomposition des substances organiques, ainsi que M. Maumené l'a observé dans les eaux de Saint-Brice (au-dessous de Reims). Il est rare, en effet, que les gaz recueillis dans les marais ne renferment pas de l'oxyde de carbone mélangé avec de l'acide carbonique et des carbures d'hydrogène.

## CHAPITRE IV

### ACIDE CARBONIQUE ET CARBONATES

L'acide carbonique, soit libre, soit combiné, fait toujours partie des eaux, de quelque nature qu'elles soient.

Ce gaz, désigné pendant longtemps sous le nom d'*esprit minéral*, n'avait pas échappé, en ce qui concerne les eaux, à la sagacité d'Hoffmann. Ce savant avait parfaitement vu que l'acide carbonique, tel qu'il se dégage des eaux, jouait un rôle immense dans les trois règnes de la nature. *C'est l'esprit minéral*, dit-il,

*qui s'échappe sous forme de bulles des eaux minérales, qui fait éclater, par la chaleur, les bouteilles dans lesquelles on tient fermées les eaux gazeuses.* Enfin, Hoffmann avait encore reconnu que l'acide carbonique en dissolution dans l'eau rougissait le papier de tournesol; aussi n'hésita-t-il pas à le ranger parmi les acides.

Plus tard le nom d'esprit minéral fut remplacé par celui d'air fixe, gaz crayeux, esprit de la craie, et enfin d'acide carbonique, qui, disait Bergmann, est le véritable esprit des eaux minérales froides.

### § Ier. — Acide carbonique et carbonates dans les eaux douces.

La présence constante, mais en minime proportion, il est vrai, de l'acide carbonique dans l'air fait aisément comprendre que toutes les eaux atmosphériques en renferment; on sait que l'eau de pluie, la neige, la grêle, le givre, la rosée, en sont sinon saturés, du moins imprégnés. Peu d'expériences sont venues jusqu'à ce jour faire connaître la quantité d'acide carbonique que ces différentes variétés d'eau contiennent, et on ignore s'il forme, comme l'acide nitrique, du carbonate d'ammoniaque. Jusqu'à ce qu'il en soit autrement, nous représenterons l'acide carbonique des eaux atmosphériques en grande partie à l'état de dissolution et de liberté.

Dans les eaux de puits et de sources, la plus grande partie de l'acide carbonique s'est unie aux bases en produisant des carbonates neutres, ou mieux encore des bicarbonates. Seul, M. Maumené n'admet pas que les carbonates neutres, insolubles de leur nature, soient renfermés à l'état de bicarbonates solubles dans l'eau. Si l'acide carbonique, dit-il, influe sur la solubilité de ces carbonates, ce n'est pas en vertu de l'action chimique, mais seulement de la force de dissolution. L'acide carbonique n'est pas le seul agent de dissolution des carbonates, certains sels ont aussi la puissance de détruire leur insolubilité. Dans les eaux naturelles, les carbonates sont dissous en partie par l'action de l'acide carbonique, et en partie par l'action des autres matières salines.

Nous sommes loin de partager l'opinion de M. Maumené, car il est difficile d'admettre que des carbonates alcalins, terreux

et métalliques, de la nature de ceux qui existent dans les eaux en général, puissent se trouver à côté de l'acide carbonique dissous sans donner lieu à des bicarbonates, ainsi que nous le voyons dans nos laboratoires.

Les eaux stagnantes contiennent également de l'acide carbonique libre et des bicarbonates. D'après M. Eug. Marchand [1], l'eau des mares serait à peine chargée d'acide carbonique libre, résultat qu'il attribue à la décomposition plus rapide des matières organiques ; aussi l'eau de ces lieux est-elle plus saturée d'oxygène que les eaux pures.

Avant M. Eug. Marchand, M. Morren avait démontré que l'acide carbonique et l'oxygène dissous dans les eaux douces stagnantes se trouvaient en raison inverse l'un de l'autre ; d'où il conclut que les parties vertes des plantes et les animalcules décomposent, sous l'influence des rayons solaires, l'acide carbonique pour s'en approprier le carbone en éliminant l'oxygène. Lorsque les végétaux et les animaux disparaissent des eaux, la proportion d'acide carbonique augmente, tandis que celle de l'oxygène diminue. Suivant M. Morren, la proportion de gaz carbonique dissous dans les eaux douces courantes et autres ne s'élève pas à plus de 2 à 4 p. 100.

Nous venons de dire que toutes les eaux qui s'épanchent à la surface du sol sont chargées et d'acide carbonique et de bicarbonates, mais la proportion du premier subit plus particulièrement l'influence de la température. Il est généralement admis que les eaux retiennent d'autant mieux le gaz carbonique qu'elles sont plus froides, et que la proportion n'en est jamais très-élevée. D'après M. Péligot, l'acide carbonique, dans les eaux des rivières, entrerait pour moitié dans le volume des gaz que l'on recueille lorsqu'on fait chauffer l'eau, et de plus le volume ne serait jamais constant, ainsi que le prouve le tableau suivant :

| 20 janvier. | 16 février. | 20 février. | 24 mars. | 28 mars. | 11 avril. | 18 mai. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| — | — | — | — | — | — | — |
| 53,6 | 54,6 | 42,8 | 40,0 | 30,0 | 43,3 | 40,0 |

Il est fort à croire que les différences précédentes se font en-

1. Eug. Marchand, de Fécamp. *Des eaux potables.* (*Mémoires de l'Académie de Médecine.* Paris, 1855, t. XIX.)

core plus sentir pendant les mois les plus chauds de l'année et suivant que l'eau a été soumise à une forte insolation ou à la lumière diffuse.

D'après le même auteur, toutes les eaux de rivières contiendraient de 20 à 30 centimètres cubes de gaz acide carbonique par litre de liquide. Ne trouvant pas dans l'air atmosphérique une source assez abondante d'acide carbonique pour saturer à ce degré toutes les eaux douces et l'eau de mer qui couvrent la surface du globe, M. Péligot se demande s'il ne proviendrait pas des entrailles mêmes de la terre. Cette hypothèse est en effet la seule qui soit admissible; ensuite elle vient corroborer certains faits que nous avons été à même d'observer.

A notre sens, la terre peut être regardée comme une source incessante et inépuisable de gaz acide carbonique. Sans parler, comme le fait M. Péligot, des volcans de l'équateur qui, d'après M. Boussingault, dégagent des gaz dans lesquels l'acide carbonique entre pour 0, 95, et des terrains volcaniques de l'Islande, qui, d'après M. Bunsen, laissent échapper des produits gazeux constitués, pour la plus grande partie, par de l'acide carbonique, nous dirons encore que, plus près de nous, le sol des volcans éteints abandonne des quantités considérables de ce gaz. Les terrains volcaniques du Vivarais et de l'Auvergne sont précisément dans ce cas; aussi les eaux des ruisseaux et des rivières qui coulent dans ces parties de la France sont souvent traversées par des bulles de gaz carbonique, dont une partie se dissémine dans l'espace et l'autre entre en dissolution : la plupart des eaux minérales qui prennent naissance dans ces terrains ou dans le voisinage sont aussi les plus saturées d'acide carbonique.

Mais si les dégagements se font voir dans les parties basses où s'écoulent les eaux, rien ne s'oppose à ce qu'ils puissent exister également dans les parties élevées. Dans les montagnes du Vivarais, par exemple, on rencontre des *mofettes* ou puits d'acide carbonique, qui rendent les lieux inhabitables à une certaine distance.

Tout tend donc à faire supposer que ces émanations qui, d'après de Humboldt, apparaissent comme un dernier effort de l'activité volcanique, sont l'origine principale de l'acide carbonique disséminé dans l'air et dissous dans l'eau.

Les vues précédentes ont depuis longtemps déjà été exposées par un savant naturaliste, H. Lecoq[1] qui, comme M. Péligot, avait émis l'opinion que presque tout l'acide carbonique des eaux douces et de l'eau des mers avait pour point de départ les couches inférieures de la terre. Et, c'est le gaz, dit-il, qui, en dissolution dans les eaux de pluie et les eaux courantes, apporte aux végétaux le principal élément de leur organisation, c'est-à-dire le carbone.

Chaque chimiste adopte une méthode particulière pour représenter l'acide carbonique uni aux bases dans les eaux douces. Les oxydes qui servent hypothétiquement à saturer cet acide sont la soude, la potasse, l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse et quelquefois l'ammoniaque. Pour expliquer la dissolution de ces sels neutres, on les calcule généralement comme bicarbonates avec excès d'acide.

### § II. — Acide carbonique et carbonates dans les eaux minérales.

Presque toutes les eaux minérales contiennent de l'acide carbonique libre et combiné : comme exemples d'eaux complétement dépouillées de cet acide, on peut citer celles de Cransac et du Crol (Aveyron), d'Auteuil, près Paris, appartenant à la classe des eaux sulfatées.

La proportion d'acide carbonique est infiniment plus variable dans les eaux minérales que dans les eaux douces, et il est rare que les carbonates alcalins, terreux et métalliques n'y soient pas à l'état de bicarbonates avec excès d'acide.

Dans un grand nombre d'eaux sulfurées à base de sulfure de sodium, l'analyse constate à peine la présence de l'acide carbonique et formant un carbonate neutre. C'est qu'un bicarbonate soluble ne peut se trouver avec du monosulfure de sodium sans produire de l'acide sulfhydrique libre et un carbonate. Or, nous démontrerons que les eaux de cette catégorie, du moins lorsqu'elles sont prises au griffon, sont à peu près dépouillées d'acide sulfhydrique.

1. H. Lecoq. *Recherches sur les eaux thermales*, etc. Clermont-Ferrand, 1839.

L'acide carbonique libre et combiné se fait, au contraire, remarquer dans les eaux sulfurées, à base de sulfure de calcium. Mais la différence de profondeur à laquelle ces dernières se minéralisent, jointe à leur mode également différent de sulfuration, et enfin la composition du terrain d'où elles sourdent, expliquent parfaitement la présence de cet acide. Nous verrons plus loin que l'existence constante d'une plus grande quantité d'acide carbonique dans les eaux sulfurées calciques a été l'une des causes invoquées par Fontan pour distinguer les eaux sulfurées entre elles.

Dans les eaux sulfatées et les eaux chlorurées l'acide carbonique se rencontre dans la grande majorité des cas, à l'état libre et combiné, et en quantité qui varie avec la température de l'eau et la constitution géologique du sol.

Beaucoup d'eaux minérales contiennent du gaz acide carbonique en si grande quantité que l'on en a formé autrefois une classe distincte, sous le nom de *bicarbonatées acidules*. Ces eaux, qui sont de beaucoup les plus nombreuses, et qui sont justement appréciées par les thérapeutistes, sourdent des terrains de toutes les formations géologiques, mais principalement des terrains volcaniques anciens et modernes. Quelques-unes sont si peu minéralisées qu'elles peuvent être considérées comme de véritables dissolutions d'acide carbonique : telle est l'eau d'Orezza, en Corse. D'autres, au contraire, renferment plus de la moitié de leur propre volume d'acide carbonique, sans compter celui qui est combiné aux bases et aux oxydes, soit près de trois fois le volume de l'eau.

Les eaux les moins chargées d'acide carbonique jaillissent des terrains de transition et des terrains modernes.

Quant à l'origine probable de l'acide carbonique des eaux minérales, voici ce qu'en pense Dufrénoy [1] : « La liaison intime qui existe entre les volcans et les dégagements de gaz carbonique, donne lieu de croire que ce phénomène est, dans la plupart des cas, le résultat d'actions intérieures de la terre : dans quelques circonstances, l'acide carbonique est le produit de la décomposition des substances organiques disséminées dans les différents terrains secondaires ; mais les dégagements d'acide

1. Dufrenoy. *Traité de minéralogie*. Paris, 1856, t. Ier.

carbonique dus à cette décomposition sont rares. La profusion énorme de carbone qui entre dans la composition du calcaire me conduit à penser que le carbone appartient essentiellement au globe, comme tous les corps simples, et que les corps organiques l'empruntent au règne minéral par l'intermédiaire de l'atmosphère. Dans cette supposition, les dégagements d'acide carbonique doivent dans beaucoup de circonstances être des produits immédiats de la nature inorganique. »

M. Hermann [1] croit également que l'acide carbonique dégagé des terrains non volcaniques tire son origine de la tourbe. Cette substance, par suite de sa transformation en acide ulmique, réagirait sur les calcaires avec lesquels elle est continuellement en contact, et éliminerait de l'acide carbonique.

M. Bunsen [2] a fourni des résultats de la plus haute importance sur la proportion de gaz carbonique que les sources minérales entraînent avec elles. « Lorsque ces sources, dit-il, sont saturées de gaz, comme c'est ordinairement le cas, on peut indiquer une limite que la teneur en acide carbonique ne peut jamais dépasser. Cette limite dépend :

« 1° De la température de la source ;

« 2° De la hauteur de la colonne d'eau qui repose sur l'orifice d'où l'eau jaillit du sol ;

« 3° De l'altitude de la source, c'est-à-dire de son élévation au-dessus du niveau de la mer.

« Les sources en question qui, saturées par un courant d'acide carbonique chimiquement pur, jaillissent sans pression, au niveau de la mer, présentent, selon leur température, une teneur en gaz très-différente. Elles contiennent par litre d'eau, aux températures suivantes, les quantités d'acide carbonique que voici :

| Température. | Gaz contenu dans un litre d'eau. | | |
|---|---|---|---|
| 0°. . . . . | 1796,7 | centimètres | cubes. |
| 5°. . . . . | 1449,7 | — | — |
| 10°. . . . . | 1184,7 | — | — |
| 16°. . . . . | 1002,0 | — | — |
| 20°. . . . . | 901,4 | — | — |

« Si la même source, toutes circonstances égales d'ailleurs,

1. Hermann. *Journal de pharmacie et de chimie*, 1842, t. I.
2. Robert Bunsen. *Méthodes gazométriques*, p. 208. Paris, 1858.

affleurait à une hauteur au-dessus du niveau de la mer où la pression atmosphérique moyenne n'équivaut qu'aux deux tiers de la hauteur barométrique moyenne, sa teneur en acide carbonique ne serait égale qu'aux deux tiers des nombres que nous venons de citer.

« Il en résulte qu'on peut augmenter considérablement la teneur en gaz d'une eau minérale acidule, saturée par l'acide carbonique pur, en augmentant la profondeur du bassin d'encaissement de la source, et partant, la hauteur de la colonne d'eau qui repose sur l'orifice d'affleurement, c'est-à-dire sur l'orifice d'où l'eau jaillit du sol. Si, par exemple, la hauteur de la colonne d'eau qui repose au-dessus de l'orifice d'affleurement de la source est égale à $3^m,5$, l'eau pourra contenir, à l'endroit où elle jaillit du sol, un tiers d'acide carbonique de plus que n'indiquent les nombres précédemment cités. A mesure que l'eau monte à la surface et que la pression diminue, elle abandonne, il est vrai, une partie du gaz qu'elle tient en dissolution, mais l'équilibre statique qui s'établit conformément à la loi d'absorption exige un temps assez long pour se produire. C'est ainsi que la source de Pierre, à Petersthal, dans la forêt Noire, qui est saturée de gaz carbonique chimiquement pur et dont la température est de $10^o,3$, contient à la surface, à $0^m,735$ de pression barométrique, $1270^{cc},4$ d'acide carbonique par litre, tandis qu'elle ne devrait en contenir à cette pression que $1133^{cc},3$ conformément au coefficient d'absorption de l'acide carbonique à $10^o,3$. L'eau puisée au niveau du bassin est donc sursaturée d'acide carbonique. »

Dans les eaux dont nous nous occupons maintenant, l'acide carbonique est l'agent qui tient en combinaison et en dissolution les oxydes alcalins, terreux et métalliques, c'est-à-dire à l'état de bicarbonates.

On remarque que ce sont les eaux les plus chargées d'acide carbonique qui jaillissent avec le plus de force de leurs griffons naturels, sauf cependant les Geysers de l'Islande. En arrivant sur le sol, et par suite de la diminution de pression, le gaz se répand dans l'atmosphère en quantité variable, selon la température et le débit de la source. On sait que Darcet a proposé autrefois d'utiliser le gaz carbonique qui se dégage des

sources de Vichy pour saturer le carbonate neutre de soude et en obtenir du bicarbonate.

Dans les eaux minérales peu acidules, l'acide carbonique libre se dégage sous la forme de bulles gazeuses par intermittence seulement. D'autres fois, le dégagement se fait sans interruption, et enfin, si la proportion est plus grande, on voit le gaz former avec l'eau une véritable gerbe qui s'élève quelquefois à plusieurs décimètres au-dessus du niveau des réservoirs.

Il est rare que le sol d'où jaillissent les eaux chargées d'acide carbonique libre, ne donne lieu qu'à une seule source. Le plus ordinairement on en rencontre plusieurs autres, d'un débit plus ou moins grand et qui semblent toutes avoir la même origine. Quoique provenant d'une même nappe, du moins c'est ainsi qu'on le suppose, toutes les eaux de ces sources ne renferment pas une dose égale d'acide carbonique. Comme leur température est le plus souvent variable, on remarque que ce sont les moins chaudes qui sont les plus riches en acide carbonique, et cependant la somme et la nature des principes minéralisateurs varient peu.

Les bases qui, dans les eaux minérales, saturent l'acide carbonique sont, d'après la grande majorité des analystes, la soude, la potasse, la chaux, la magnésie, la strontiane, la baryte et les oxydes de fer et de manganèse. M. Hermann admet que dans toutes les eaux qui sourdent des terrains modernes, l'acide carbonique doit être représenté à l'état de carbonate d'ammoniaque. Plus une eau est chargée de potasse et de soude, moins l'acide carbonique tend à s'en éliminer, c'est ce qui explique la longue conservation des eaux bicarbonatées sodiques (Vichy).

La présence de l'acide carbonique libre dans une eau minérale s'accuse par la saveur aigrelette qu'il communique au palais; par l'action sur le papier de tournesol, qui est sensiblement rougi; par le dégagement gazeux qui se produit lorsqu'on agite vivement le vase dans lequel on a placé l'eau, ou bien encore lorsqu'on chauffe celle-ci à une température modérée. Les carbonates s'y reconnaissent par les acides, qui donnent lieu à un dégagement de gaz carbonique. Voilà pour les caractères les plus essentiels des eaux de cette catégorie, et ils sont d'autant

plus prononcés que la proportion d'acide carbonique et des bicarbonates est plus grande.

### § III. — Acide carbonique et carbonates dans l'eau de mer.

Comme toutes les eaux qui ont le contact direct de l'air atmosphérique, l'eau des mers contient de l'acide carbonique libre et combiné qui lui est offert par les fleuves, sous les deux états que nous venons de nommer.

Si on compare la proportion d'acide carbonique libre renfermé dans l'eau des rivières et des fleuves avec celle de l'eau de la mer, on trouve des différences très-grandes. M. Morren, qui s'est livré à une étude attentive de la composition des gaz dissous dans ces deux variétés d'eau, a trouvé que dans l'eau de la mer puisée sur les côtes de Saint-Malo, la quantité d'acide carbonique libre s'élevait de 9 à 10 p. 100, tandis que les analystes en signalent seulement 2 à 4 p. 100 dans les eaux douces [1]. Ce résultat a lieu de surprendre lorsqu'on sait que le gaz carbonique est plus soluble dans l'eau distillée ou à peine chargée de principes fixes que dans l'eau tenant en dissolution du sel marin.

Comparée aux eaux minérales proprement dites, la proportion de l'acide carbonique libre de l'eau de la mer se rapproche seulement des eaux chlorurées; pour toutes les autres, on observe les plus grandes variations.

M. Péligot suppose que la quantité de gaz carbonique augmente à mesure que l'eau est située à une plus grande profondeur; d'où il conclut que les mers doivent en renfermer des quantités prodigieuses. M. Darondeau, analysant de l'eau du golfe du Bengale, a en effet indiqué que, puisée à la surface, l'eau en contenait 13, 9 p. 100 par litre, et à 200 brasses 58 pour 100. Nous devons ajouter cependant que les observations de MM. Péligot et Darondeau ne s'accordent guère avec celles d'Aimé qui, ainsi que nous l'avons dit plus haut, a montré que le volume des gaz dissous dans l'eau de la Méditerranée diminue à mesure qu'on va la chercher plus au fond.

Les eaux des mers sont, de toutes les eaux, celles qui con-

1. Morren. *Annales de chimie et de physique*, 1844, t. XII, p. 5.

tiennent le moins d'acide carbonique combiné. Ainsi, tandis que cent parties de résidu salin obtenu avec l'eau des principales rivières, est composé de 62,2 de carbonates neutres, la même quantité de résidu d'eau de la mer n'accuse pas au delà de 0,5 à 0,6 de ces mêmes carbonates.

La plupart des chimistes admettent que l'acide carbonique est combiné dans l'eau de la mer avec la chaux ; quelques-uns le représentent en partie à l'état de carbonate de magnésie.

# CHAPITRE V

## CHLORE

A quelque époque qu'on remonte dans l'histoire de la chimie appliquée à l'hydrologie, on voit toujours le chlore mentionné dans les analyses des eaux qui jaillissent du sol ou qui s'y épanchent. En ce moment encore on citerait difficilement une eau, tant douce que minérale, qui ne contînt pas au moins des traces de ce métalloïde en combinaison avec les métaux alcalins ou terreux.

### § Ier. — Chlorures dans les eaux douces.

Non-seulement les eaux terrestres renferment du chlore combiné, mais encore on en retrouve dans l'eau qui, à l'état de vapeur, est répandue dans l'atmosphère. Malgré leur fixité apparente, les chlorures sodique et potassique sont entraînés par la vapeur aqueuse : personne n'ignore que sur les plages des mers l'atmosphère possède une saveur salée provenant principalement des chlorures.

Tous les chimistes qui se sont livrés à l'examen de l'eau de pluie y ont reconnu sans peine la présence des chlorures en quantité variable, suivant l'état de la température et la direction des vents Ainsi, en France, les vents de l'Ouest amènent plus de vapeur aqueuse saturée de chlorures que les vents du Nord.

Des expériences très-précises ont prouvé que la quantité de

chlorures alcalins contenue dans l'eau de pluie était d'autant plus grande que l'on se rapprochait davantage des bords de la mer. Citons quelques exemples : à Manchester, l'eau de pluie a donné à Dalton 133 millionièmes de chlorure de sodium ; à Caen, 5 à 6 millionièmes à M. Isidore Pierre ; à Fécamp, 11 à 17 millionièmes à M. E. Marchand ; à Marseille, 7 millionièmes à M. Martin. Pour Paris, M. Barral a obtenu des nombres qui varient entre 2 et 5 millionièmes, et à Lyon M. Bineau n'a pu en découvrir au delà de 1 millionième.

### § II. — Chlorures dans les eaux minérales.

Il existe en France un grand nombre d'eaux minérales froides et thermales qui contiennent beaucoup de chlorures alcalins, comme celles qui jaillissent des terrains volcaniques et basaltiques de l'Auvergne; aussi certains auteurs en ont-ils formé une classe distincte. Ce résultat s'explique en partie soit par la nature du terrain (formation triasique), soit par les dépôts de sel marin ou de sel gemme que les eaux des mers ont laissé sur les continents par suite des révolutions terrestres.

Toutes les fois que les eaux thermales sont très-chlorurées, l'analyse constate dans les vapeurs la présence des chlorures. De la vapeur d'eau recueillie par nous dans la salle où est situé le puits de César, à Néris, nous a présenté du chlorure de sodium en quantité assez grande pour que nous ayons pu facilement le doser. M. Constantin James a vu à Ischl, où l'on prépare des bains d'eau salée artificielle, une boule de verre suspendue dans une des salles où se fait la coction des sels, se recouvrir de cristaux de chlorure de sodium. Il est bon de savoir qu'à cette station l'eau soumise à l'action de la chaleur subit seulement une température de + 65°, qui est à peu près celle de nos sources thermales les plus chlorurées (Lamotte-les-Bains, Luxeuil).

Dans les eaux douces et les eaux minérales, le chlore a été représenté à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorures de calcium et de magnésium, de potassium et de sodium. Nous doutons cependant que le chlorure de calcium puisse se trouver dans une eau contenant en même temps des sulfates

et des carbonates alcalins sans donner lieu à du carbonate et à du sulfate de chaux et à des chlorures alcalins.

### § III. — Chlorures dans l'eau de mer.

Les chlorures dans les eaux des mers en forment toujours la partie dominante; ainsi, 100 grammes d'eau de cette provenance ne renferment pas moins de 20 grammes de chlore combiné tout à la fois au potassium, au sodium et au magnésium, suivant l'opinion de la majorité des chimistes.

Il n'y a qu'un très-petit nombre de cas dans lesquels on a constaté l'existence de l'acide chlorhydrique libre dans les eaux de sources et courantes. Jusqu'à présent on ne cite que l'eau de la rivière du Rio-Vinagre, celle de la source de Parama de Ruiz, et l'eau volcanique du Popocatepetl, au Mexique, qui en soient chargées en quantité notable. (Voyez eaux acides.)

## CHAPITRE VI

### BROME

La découverte du Brome dans les eaux est postérieure à celle de l'iode dans ces différents liquides. Si l'on en croit quelques auteurs, c'est le professeur Lancelloti qui signala, après M. Balard, la présence de ce métalloïde dans toutes les eaux des environs de Naples.

D'après M. Cantu, toutes les productions chlorurées de la nature renfermeraient également du brome; mais cette assertion ne s'est pas jusqu'à présent confirmée, car on connaît beaucoup d'eaux minérales très-chargées de chlorures dans lesquelles ce corps n'a pu être reconnu.

### § Ier. — Bromures dans les eaux douces.

M. Eug. Marchand [1], partant de ce principe que l'atmosphère qui recouvre la surface des mers était toujours chargée de chlo-

1. Marchand. *Des eaux potables.* (Mémoires de l'Académie de Médecine. Paris, 1855.)

rure de sodium, et pouvait être transportée par les vents jusqu'à des distances énormes de son point de départ, a conclu qu'elle devait nécessairement renfermer du bromure alcalin. En admettant cette assertion comme parfaitement exacte, il en résulte que la pluie, la neige, enfin tous les météores aqueux sont également imprégnés en proportion sensible des principes salifères des mers, et partant de bromure alcalin. Comme preuve à l'appui de sa manière de voir, M. E. Marchand a fait l'analyse de l'eau de pluie recueillie à Fécamp pendant le mois d'août 1854, et de l'eau de neige recueillie dans le mois de mars 1853 : or, dans l'une comme dans l'autre, il a reconnu, dit-il, des traces de bromure alcalin. Ce résultat n'a pas lieu de surprendre lorsqu'on sait que Fécamp est situé sur les bords mêmes de la Manche. Mais M. Bineau, qui a fait une étude si remarquable de l'eau de pluie et de l'eau de neige recueillies à Lyon et dans les environs, ne mentionne pas les bromures parmi leurs principes constitutifs.

Non-seulement, d'après M. Marchand, les bromures font partie de l'atmosphère et des eaux qui lavent cette dernière, mais encore de toutes les eaux que la nature peut nous livrer. Cependant, si on compulse les nombreuses analyses d'eaux douces de sources, de puits et de rivières, on voit rarement figurer les bromures. D'après M. Cantu, l'eau de la fontaine de Sassenage, située dans la vallée de Grésivaudan (Isère), et la plupart des eaux potables de la vallée d'Aoste seraient bromurées. Il en serait de même pour les eaux des vallées des États sardes, d'après M. Niepce. Enfin, selon M. Bouchardat, les bromures feraient toujours partie des eaux des fleuves, et si, dit-il, les analyses sont muettes à cet égard, c'est que la proportion en est excessivement minime.

### § II. — Bromures dans les eaux minérales.

Si la présence des bromures dans les eaux douces nous paraît encore sujette à controverse, on ne saurait en dire autant des eaux minérales, qui, si elles n'en renferment pas toutes, en sont chargées souvent au point qu'on a pu en former une division particulière tirée de la classe des eaux chlorurées. Nous citerons par exemple les eaux d'Aix la Chapelle, de Wildegg,

d'Heibrun, de Kissingen, qui contiennent de 0,01 à 0,008 de bromure de sodium. Et surtout les sources de Saint-Gottardo et de Sales (Italie) qui, indépendamment d'une quantité relativement considérable d'iode, ne contiennent pas moins, suivant M. Bizio, la première de 0,0674, et la deuxième de 0,1379 de brome par litre : ce sont donc des eaux bromo-iodurées dans toute l'acception du mot.

La difficulté que l'on éprouve à séparer exactement le brome de l'iode, et surtout du chlore, fait que le plus souvent les chimistes se sont contentés de signaler ce métalloïde; aussi le trouve-t-on inscrit sous le nom de traces ou d'indices dans presque toutes les analyses.

### § III. — Bromures dans l'eau de mer.

Dans les eaux des mers, au contraire, l'existence des bromures est constante, et en proportion qui varie avec la somme de principes fixes. Nous citerons à cet égard les recherches si minutieuses de MM. Usiglio et Boussingault sur l'eau de la Méditerranée et l'eau de la mer Morte. Ainsi, M. Usiglio a trouvé que l'eau de la Méditerranée, qui était chargée de 38$^{gr}$,625 de substances minérales pour 1,000 grammes, renfermait 0$^{gr}$,556 de bromure de sodium, soit 0$^{gr}$,432 de brome. De son côté, M. Boussingault a vu que l'eau de la mer Morte, qui donne 227$^{gr}$,69 de résidu salin pour une même quantité de liquide, contenait 3$^{gr}$,30 de bromure de magnésium, soit 2$^{gr}$,87 de brome. Il est assez digne de remarque que, d'après ces auteurs, le métalloïde ne soit pas combiné de la même manière dans les eaux de ces deux provenances; ainsi, tandis que le premier le représente à l'état de bromure de sodium, le second l'inscrit à l'état de bromure de magnésium.

Les bromures dans les eaux de mer ont sans nul doute la même origine que les chlorures, et on constate que plus une eau de mer est riche en chlorures, plus elle est chargée de bromures.

# CHAPITRE VII

## IODE.

La plupart des auteurs qui ont eu l'occasion de s'occuper de l'iode contenu naturellement dans les eaux en attribuent la découverte à Cantu. Mais, par un sentiment qui honore aussi bien l'homme que le savant, Cantu avait depuis longtemps déjà relevé cette erreur [1], ce qui n'a pas empêché les écrivains contemporains de persévérer dans cette idée.

Angelini, pharmacien à Voghera, est le premier chimiste qui ait indiqué l'existence de l'iode dans les eaux minérales. Il fit cette découverte en analysant l'eau minérale de Sales, en Piémont, et en se servant du réactif si sensible que MM. Colin et Gaultier de Claubry avaient fait connaître quelque temps auparavant, c'est-à-dire de l'amidon.

### § Ier. — Iodures dans les eaux douces.

Tout le monde connaît les intéressantes expériences de M. A. Chatin [2], d'après lesquelles l'iode serait à peu près universellement répandu dans l'air, dans les eaux, dans les plantes aquatiques, dans les animaux et enfin dans beaucoup de minéraux. M. E. Marchand, qui a contesté à M. A. Chatin la priorité de cette découverte, est arrivé à des résultats identiques. L'attention des chimistes a donc dû se porter sur ce point; mais disons que si plusieurs ont confirmé les recherches de MM. A. Chatin et E. Marchand, d'autres aussi n'ont obtenu que des résultats partiels ou complétement négatifs, et en ce moment encore les expérimentateurs sont loin d'être parfaitement d'accord.

Si la diffusion des iodures dans l'air et dans les eaux courantes est aussi générale que l'admettent MM. Chatin et E. A. Marchand, il est bien évident que tous les météores aqueux devront en renfermer; or c'est ce que M. de Luca n'admet pas. Dans

1. *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. XXVIII, p. 221.
2. A. Chatin. *Recherches sur l'iode, présence générale de ce corps dans les eaux des sources et des rivières, dans les animaux aquatiques*, etc. (Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, t. XXXI.)

plusieurs mémoires, publiés à des époques différentes, ce dernier chimiste, en se servant de réactifs d'une pureté éprouvée, n'a pas retrouvé l'iode dans l'air, dans l'eau de pluie et la neige recueillies à Paris. MM. Cloëz, Martin (de Marseille), Stephenson Mac-Adam, Lohmeyer, Baumhauer (d'Amsterdam) et Mène sont arrivés, comme M. de Luca, à des résultats également négatifs.

D'autre part M. E. Marchand, reprenant ses anciennes expériences et en opérant avec une grande quantité d'eau de neige (40 litres), a trouvé une proportion d'iode pouvant être évaluée à 0gr,002. M. Meyrac, de son côté, a confirmé les expériences de MM. A. Chatin et E. Marchand pour l'iode de l'eau de pluie, et M. Grange pour l'iode des eaux de puits et de la Seine. M. Barral l'a aussi signalé dans l'eau de pluie. Enfin, M. J. Bouis, par un procédé que nous ferons connaître ailleurs, est arrivé à affirmer généralement l'existence de ce métalloïde dans les eaux atmosphériques. L'opinion est donc, comme on voit, très-divisée parmi les chimistes qui se sont occupés de cette question.

Il résulte des premières recherches de M. A Chatin :

1° Que les rivières alimentées par les glaciers (Rhin, Rhône, Isère, Durance, Garonne, Adour, etc.), sont peu iodurées, surtout à l'époque de la grande fonte des neiges;

2° Que les eaux des rivières sont en moyenne plus iodurées, moins chargées de sels terreux, et surtout plus uniformément iodurées que celles des sources ;

3° Que les eaux de puits sont à la fois les plus calcaro-magnésiennes et les moins iodurées.

Faisons connaître maintenant les conclusions de M. E. Marchand sur ce sujet :

1° Toutes les eaux naturelles, à moins de circonstances particulières signalées plus bas, contiennent de l'iode et du brome;

2° L'origine de l'iode provient surtout de l'enlèvement de ces principes aux eaux de la mer par les vapeurs et les particules aqueuses qui s'en échappent incessamment et qui, transportées sur les continents, retombent à leur surface à l'état de pluie, de neige ou de grêle ; les eaux de pluie contiennent généralement une proportion appréciable d'iode ;

3° Dans les pays bien boisés, l'iode peut disparaître du sein des eaux qui le tiennent en dissolution en passant à l'état salin,

sous l'influence des forces vitales, au nombre des principes minéraux fixés par les végétaux.

Les résultats de MM. A. Chatin et E. Marchand, identiques sur un grand nombre de points, sont cependant différents pour l'origine de l'iode dans les eaux. M. E. Marchand croit que le métalloïde disséminé dans toutes les eaux douces qui couvrent la surface du sol provient des vapeurs marines transportées sur les continents. M. A. Chatin est d'avis que l'iode a pour origine le centre de la terre, où il est mélangé à la houille, et dans un grand nombre d'espèces minérales à bases métalliques.

Si l'existence de l'iode dans les eaux atmosphériques reste encore à démontrer d'une manière plus péremptoire, il est hors de doute que la plupart, pour ne pas dire toutes les eaux courantes, renferment de l'iode en proportion toujours excessivement minime, et subordonnée au séjour que l'eau fait sur le sol avant d'arriver dans les rivières et dans les fleuves. Parvenu à cette destination, le liquide pourra en être dépouillé par les végétaux; aussi M. A. Chatin a-t-il rencontré plus d'iode dans les eaux courantes que dans les eaux stagnantes.

Relativement à la forme sous laquelle le métalloïde qui nous occupe en ce moment se rencontre dans les eaux douces atmosphériques, courantes et stagnantes, les uns le considèrent à l'état de liberté ou bien uni intimement à la matière organique; les autres à l'état d'iodhydrate d'ammoniaque et même d'iodures alcalins (potasse et soude).

### § II. — Iodures dans les eaux minérales.

L'iode a été signalé dans les eaux minérales appartenant à toutes les classes, et comme dans les eaux douces, à dose généralement infinitésimale. Avant d'aller plus loin, faisons connaître les différentes opinions qui ont été émises sur la présence de l'iode ou mieux des iodures dans le sein de la terre et que les eaux minérales déversent incessamment sur le sol.

L'iode fournit avec certains métaux, comme l'argent, le plomb, le mercure, des produits naturels occupant en minéralogie des places distinctes; mais l'extrême rareté de ces espèces fait peu supposer que les eaux minérales leur empruntent de l'iode : c'est donc ailleurs qu'on doit le rechercher.

M. Bussy a depuis longtemps déjà constaté l'existence de l'iode dans la houille [1]. Ainsi, à Commentry (Allier), le métalloïde combiné à l'ammoniaque et disséminé dans du chlorhydrate d'ammoniaque se volatilise de cette mine, continuellement embrasée, sous la forme de vapeurs blanchâtres qui se déposent à la partie supérieure des fissures des rochers. M. Bussy suppose que l'iode provient de la réaction des pyrites en voie de combustion sur le sel marin qui doit se trouver dans la houillère, jadis baignée par l'eau de la mer. Cette opinion, qui dans l'état actuel de la science est la seule admissible, permet de comprendre comment il se fait que certaines eaux minérales situées près des volcans, traversant dans les couches secondaires du sol des bancs entiers de résidus laissés par l'eau des mers à la suite des révolutions terrestres, renferment de l'iode.

L'importante découverte de M. Bussy peut donner lieu à une seconde hypothèse, en ce qui concerne l'origine encore plus primitive de ce métalloïde. Certains végétaux ont pour l'iode une prédilection telle que presque tous ceux qui croissent dans le fond des mers en renferment en assez grande quantité pour que l'industrie l'en retire, et cependant l'analyse de l'eau des mers n'en indique que des traces. Or, la houille est, comme le pense la pluralité des géologues et des minéralogistes, le produit de la combustion, sous une forte pression et à une haute température, des plantes monocotylédones qui ont vécu dans l'eau de la mer ou bien dans le voisinage des eaux douces. Nous ne serions pas trop éloigné de croire que ce sont les végétaux aquatiques convertis en houille qui, en contact avec les eaux souterraines, donnent à celles-ci l'iode que l'analyse y décèle. M. Dorvault [2] a pu découvrir de l'iode dans des fucus fossiles trouvés à l'île d'Aix parmi du lignite provenant de l'étage du grès vert, c'est-à-dire dans la partie supérieure des terrains secondaires, dont la formation est bien antérieure à l'apparition de l'homme. Ainsi, provenant des eaux, dans l'origine, l'iode tendrait donc à y retourner.

Enfin, une autre opinion veut que l'iode fasse partie inté-

1. Bussy. *Sur l'extraction de l'iode des plantes et des produits de la distillation de la houille.* (*Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, 1850.)
2. *Iodognosie*, 1850, p. 22.

grante de la matière organique disséminée dans l'air atmosphérique et qui est entraînée sur le sol par les eaux pluviales.

Toutes les eaux minérales sont-elles iodées?

Nous avons déjà dit que MM. A. Chatin et E. Marchand répondent à peu près par l'affirmative. Le premier de ces chimistes a déduit de ses recherches les conclusions suivantes :

I. L'iode existe en proportion variable dans toutes les eaux qui sourdent du globe.

II. La richesse des eaux en iode peut être présumée d'après la nature plus ou moins ferrugineuse des terrains qu'elles lavent.

III. La proportion de l'iode croît ordinairement dans les eaux avec celle du fer, de telle sorte que les eaux dites ferrugineuses peuvent être tout aussi bien nommées *eaux iodurées*.

IV. Les eaux des terrains ignés sont plus iodurées, en moyenne, et surtout plus uniformément que celles des terrains de sédiment.

V. Les eaux de la craie verte et des oolithes ferrugineuses tiennent le premier rang parmi celles-ci; elles peuvent même se placer avant celles des terrains ignés.

VI. Tout en étant riches en iode, les eaux de la formation houillère viennent après celles des terrains ignés ou simplement ferrugineux.

VII. Les eaux des terrains essentiellement calcaires et magnésiens sont très-peu iodées.

VIII. L'iode est surtout rare dans les marnes irisées, gangue habituelle du sel gemme.

IX. Les iodures ne sont pas nécessairement proportionnels aux chlorures.

Les sources minérales les plus iodifères se rencontrent en Italie, dans l'ancien royaume de Piémont; nous signalerons, par exemple, l'eau de Saint-Gottardo, à Cénéda, qui, d'après M. Bizio, renferme 0,04032 d'iode par litre, et l'eau de Sales qui en contient 0,02884 pour la même quantité de liquide.

M. Tissandier a constaté que l'eau minérale de Salice, près Voghera, lui avait donné jusqu'à 1,218 d'iode par litre. Cette eau qui emprunte sa minéralisation à une marne bleue pliocénique située à l'étage supérieur du terrain tertiaire, et qui est fortement chlorurée sodique, se colore en bleu foncé par l'empois d'amidon. Nous ferons remarquer, en passant, que c'est

précisément dans une eau minérale de Voghera qu'Angelini a signalé pour la première fois la présence de l'iode dans les sources minérales.

Il est encore une source minérale iodifère que nous ne pouvons passer ici sous silence; c'est celle de Saxon (Suisse) qui a fourni à l'analyse chimique des résultats si contradictoires.

La roche dolomitique d'où émerge l'eau de Saxon exhale une odeur extrêmement prononcée d'iode, phénomène absolument insolite en géologie, et la plupart des chimistes qui, à différentes reprises, ont fait l'analyse de cette eau, ont trouvé que la présence de l'iode n'était ni constante ni continue.

Voici, par exemple, quelques unes de ces intermittences observées par M. Pyrame Morin dont le nom fait justement autorité en chimie hydrologique.

Le 15 novembre 1856, quatre bouteilles sont remplies à la source vers 10 h. du matin.

| | |
|---|---|
| La première contient . . . . . | 0,gr2257 d'iode |
| La deuxième. . . . . | 0, 0828 |
| La troisième . . . . . | 0, 0292 |
| La quatrième. . . . . | 0, 00167 |

Le 17 mai 1857, les essais faits à la source et ceux répétés dans le laboratoire ne permettent pas de découvrir d'iode, depuis 7 h. du matin jusqu'à 1 h. après midi. Vers 2 h. l'iode apparaît, mais en quantité qui ne s'élève pas au-dessus de 0gr,00002 par kilogr. d'eau.

Le 8 juin de la même année, on trouve, en rapprochant les réactions faites à la source, des dosages entrepris dans le laboratoire, qu'il y a eu plusieurs oscillations dans le courant de la journée.

| | |
|---|---|
| A 7 h. 5 m. et à 7 h. 10 m. . . . . | On n'obtient pas de réaction iodée. |
| A 7 h. 30 m . . . . . | L'iode est abondant. |
| A 8 h. 20 m.; à 9 h. 25 m. et à 9 h. 30. | Point de réaction. |
| A 9 h. 15 m. . . . . | Réaction très-prononcée. |
| A 10 h. 15 m.. . . . . | Iode 0gr,000006 ; pas de réaction directe. |
| A 10 h. 30 m. . . . . | Réactions fortes. |
| Puis de 10 h. 30 à 11 h. . . . . | Les réactions sont variables mais faibles. |
| A 1 h. 45 m. . . . . | Pas de réaction. |
| Puis de quart d'heure en quart d'heure. | L'iode augmente. |
| A 2 h. 15 m. . . . . | Iode 0gr,0094. |
| A 2 h. 30 m. . . . . | Iode 0, 0282. |

Plus tard, les réactions deviennent encore plus prononcées, et vers 3 h. elles recommencent à diminuer.

M. Pyrame Morin a encore trouvé que l'eau expédiée au dépôt pour la vente éprouvait des modifications semblables et que l'iode y variait dans les proportions de 1 à 7.

Quant à l'état de l'iode dans les eaux minérales, on a avancé plusieurs hypothèses. Et d'abord disons que, pour M. A. Chatin, le rapport qui existe entre le fer et l'iode des eaux rend probable que ces corps simples sont unis ensemble, c'est-à-dire à l'état d'iodure de fer.

Mais si, comme l'admet M. A. Chatin, l'iode que les eaux minérales entraînent avec elles a été primitivement à l'état d'iodure, et si ce sont les eaux les plus ferrugineuses qui sont les plus iodurées, les eaux franchement iodurées doivent être les plus ferrugineuses : or c'est ce qui n'a pas lieu. Les eaux de Challes, Saxon, Kreuznach, reconnues très-riches en iode, sont à peine imprégnées de fer. Pour notre compte, nous avons fait souvent l'analyse d'eaux minérales ferrugineuses, et nous n'y avons pas toujours découvert de l'iode, du moins en quantité extraordinaire.

L'iode est représenté généralement dans les analyses d'eaux minérales à l'état d'iodures de sodium et de potassium. On l'a encore inscrit à l'état d'iodhydrate d'ammoniaque, comme à Cransac (Aveyron).

### § III. — Iodures dans l'eau de mer.

Les eaux qui constituent les mers ont été à plusieurs reprises l'objet d'examens très-suivis, et cependant on voit rarement l'iode figurer parmi les principes constitutifs. Ce métalloïde, à mesure que les eaux des fleuves le versent dans les mers, est-il donc aussitôt absorbé par les nombreuses espèces végétales et animales qui y vivent, ou bien la difficulté de l'isoler de la masse énorme de chlorures, comparativement à celle des iodures, aurait-elle donc conduit les chimistes à émettre une opinion négative? Telles sont les questions qu'on est en droit de se poser.

Il est hors de doute que l'iode existe dans l'eau des mers, puisque c'est précisément de là qu'on l'extrait, et après qu'il a

été comme absorbé par les fucus, les varechs et autres plantes analogues. Ne sait-on pas que les conferves des eaux minérales thermales (Néris, Évaux), et jusqu'aux plantes arrosées avec les eaux minérales froides et thermales, offrent à l'analyse des traces non douteuses d'iode? (M. Gonod.) M. E. Marchand, qui s'est appliqué à rechercher et à doser l'iode de l'eau de l'Océan, a indiqué 0,0092 d'iodure de sodium pour 1 kilogramme d'eau. D'une autre part, M. Bouis a constaté d'une manière évidente l'existence de ce métalloïde dans l'eau de l'Océan, de la Méditerranée et de la mer Morte.

# CHAPITRE VIII

## FLUOR

### § Ier. — Fluorures dans les eaux douces.

Si on compulse les écrits des auteurs, on ne voit annoncer dans les analyses des eaux douces le fluor à l'état de fluorure de calcium que par M. Wilson, qui l'a trouvé en 1847 dans l'eau d'un puits d'Édimbourg, et par M. E. Marchand. Ce dernier fit cette découverte en opérant avec 1,000 grammes d'incrustations calcaires abandonnées par les eaux de la rivière de Grainval, représentant près de 5,000 litres d'eau. Suivant M. E. Marchand, le fluorure de calcium se rencontrerait dans toutes les eaux qui sourdent du sein de la terre. Il s'appuie, pour étayer son opinion, sur ce que le fluorure de calcium est très-répandu dans les couches superficielles du globe.

D'autre part, Nicklès [1] a indiqué que toutes les eaux qui contenaient du bicarbonate de chaux devaient renfermer un fluorure, puisque le spath et l'arragonite sont toujours associés à de petites quantités de fluorure de calcium.

Ce chimiste a analysé les résidus provenant d'un grand nombre d'eaux de sources et d'eaux de rivières, telles que les eaux de Nancy et de ses environs, de la Meurthe, de la Moselle, de

1. Nicklès. *Sur la diffusion du fluor.* (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, 1858, t. XXXIV, p. 113.)

la Meuse, de la Somme, de la Seine, etc., et, dans toutes, il y a constaté la présence d'un fluorure.

L'existence des fluorures dans les eaux chargées de bicarbonates de chaux paraît tenir, de même que celle des phosphates, à une seule et même cause, à l'acide carbonique; Nicklès s'est assuré, d'une part, que l'eau saturée d'acide carbonique dissout plus de fluorures de calcium que ne le fait l'eau pure, et d'autre part, que ce fluorure peut même être dissous par le bicarbonate de chaux.

### § II. — Fluorures dans les eaux minérales.

Berzelius est le premier chimiste qui a reconnu un fluorure dans les eaux minérales de Carlsbad. M. Blondeau l'a également isolé des eaux de Chaudesaigues (Cantal) ; M. Balard des eaux de Celles (Ardèche) et de Campagne (Aude).

Jusque-là on pouvait croire que les résultats obtenus tenaient à la défectuosité du procédé qui sert à découvrir des traces de fluorure engagé dans une grande quantité de résidu salin ; mais, dans le cours de ces dernières années, Nicklès, se livrant à une étude attentive sur ce sujet, mit hors de doute l'existence de fluorures dans plusieurs eaux minérales, telles que celles de Vichy, Plombières, Contrexéville, Antogast et de Chatenois (Bas-Rhin). Les expériences de ce chimiste tendent donc à faire considérer le fluor comme principe élémentaire et aussi constant dans les eaux minérales que dans les eaux douces.

### § III. — Fluorures dans l'eau de mer.

M. Wilson est encore le premier qui ait signalé un fluorure dans l'eau de mer, puisée au frith de Forth : depuis, M. Forchammer l'a trouvé dans l'eau de la mer du Nord. Nicklès, quoiqu'il ne soit pas parvenu à le séparer à l'état d'acide fluorhydrique d'une manière évidente, ne doute pas que toutes les eaux des mers ne doivent contenir des fluorures en petite quantité. « Il en est, dit-il, de l'eau de mer comme des eaux potables, qui contiennent des fluorures en proportions tellement minimes qu'on ne réussit à en trouver qu'en opérant sur le

produit de l'évaporation de plusieurs milliers de litres de ce liquide. »

# CHAPITRE IX

## ACIDE SULFHYDRIQUE ET SULFURES

Le soufre en combinaison avec l'hydrogène, avec les métaux alcalins et terreux, et très-rarement avec les métaux proprement dits, ne se rencontre dans les eaux douces que dans des cas tout à fait exceptionnels; mais, très-souvent, il fait partie, sous ces divers états, des eaux minérales, et toujours des eaux des mers, d'après quelques auteurs.

### § Ier. — Principes sulfurés dans les eaux douces.

Dans les eaux douces de puits, le soufre peut exister à l'état d'acide sulfhydrique ou bien de sulfures alcalins et terreux; mais hâtons-nous de dire que ces substances sont accidentelles et qu'elles résultent toujours de la décomposition des sulfates alcalins et terreux par des matières organiques. Tels sont les puits, les puisards, les citernes, construits dans le voisinage des égouts, des fosses d'aisances, enfin de toutes les eaux corrompues.

Les eaux courantes sont toujours privées de composés sulfurés, et cependant elles sont journellement en contact avec des matières organiques en voie de décomposition. C'est qu'au contact de l'air, et à l'époque des grandes chaleurs, l'acide sulfhydrique et les sulfures, à mesure qu'ils se produisent, se décomposent en eau, en soufre et en acides de ce métalloïde, par l'effet d'une véritable combustion.

Le gaz sulfhydrique et les sulfures sont le triste cortége des eaux stagnantes. La matière organique qui tapisse le fond de ces amas d'eau, ne trouvant pas une quantité d'oxygène nécessaire pour se décomposer, s'approprie celui des sulfates terreux pour donner lieu d'abord à des sulfures, puis à de l'acide sulfhydrique, en voici un exemple frappant.

Depuis longtemps, on exploite aux portes de Paris, une

prétendue eau minérale froide sulfurée, que la crédulité publique compare à l'eau d'Enghien ; dans le cours de ces dernières années, un propriétaire voulant créer un établissement thermal imagina de creuser la source afin d'en obtenir un volume d'eau plus considérable : il retira alors une très-grande quantité de matière terreuse, boueuse, verdâtre, composée en grande partie de sulfate de chaux et de matière organique. Or, après cette opération, l'eau de la source perdit complétement son odeur spéciale, et elle ne redevint sulfureuse qu'après y avoir replacé la matière terreuse qu'on en avait retirée ; les vestiges de fer travaillé que nous découvrîmes dans la matière extraite de la source, nous amenèrent à reconnaître que la substance organique qui sulfurait l'eau avait pour origine un ancien dépotoir de la ville de Paris.

Dans les eaux stagnantes, les sulfures se forment avec d'autant plus de rapidité que la matière organique existe en plus grande abondance ; que la température est plus élevée ; que l'oxygène de l'air a moins d'accès.

Les meilleures eaux douces contenant une quantité même minime de matière organique, conservées pendant un temps plus ou moins long dans des vases bouchés, finissent par s'altérer et par donner lieu à des composés sulfurés. Des essais nous ont montré que les eaux les plus séléniteuses se décomposaient de la sorte plus facilement que les eaux douces ordinaires saturées de sulfates de soude et de potasse. On peut comparer ce genre de décomposition à celui qui s'observe sous les pavés des villes et dans le voisinage des conduites à gaz. Le sol, dans ces parties, se trouve noirci par la production du sulfure de fer, et répand une odeur forte, désagréable, par suite de la production du sulfure de calcium. Dans ce cas, les hydrogènes carbonés, de concert avec la matière organique, agissent comme puissants réducteurs de l'oxyde de fer et du sulfate de chaux, qui font partie du sol ou qui y sont introduits par l'infiltration des eaux.

Peu d'auteurs, jusqu'à ce jour, ont recherché l'acide sulfhydrique dans l'eau de pluie : d'après M. Eug. Marchand [1], elle en

1. Eug. Marchand, *Des eaux potables*. (*Mémoires de l'Académie de Médecine*. Paris, 1855.)

contiendrait toujours[1]. C'est ainsi, dit-il, que l'on peut expliquer l'absorption du soufre par certains végétaux, les plantes crucifères par exemple. La prompte décomposition du gaz sulfhydrique par l'oxygène de l'air fait comprendre tout de suite que dès que l'eau arrive sur le sol, elle s'en trouve à peu près dépouillée. Enfin, suivant plusieurs chimistes, l'eau de grêle renfermerait quelquefois du sulfhydrate d'ammoniaque.

Dans les eaux douces, contenant accidentellement des principes sulfurés, l'analyse se borne le plus souvent à en constater la présence. Si la proportion était plus considérable pour qu'on pût les doser, on aurait recours aux différents moyens que nous ferons connaître ailleurs.

### § II. — Principes sulfurés dans les eaux minérales.

Tous les chimistes qui ont eu l'occasion d'observer attentivement les eaux minérales non sulfurées puisées au griffon, ont pu remarquer souvent une légère odeur d'hydrogène sulfuré que l'on ne retrouve plus lorsque ces mêmes eaux sont exposées au contact de l'air, ou bien qu'elles ont subi le transport dans des bouteilles. Quoique les réactifs ordinaires n'indiquent pas la présence évidente de l'acide sulfhydrique, il est probable que, sans doute, par suite de leur passage à travers des matières hydrocarbonées ou autres, ces eaux produisent et entraînent avec elles une très-minime portion d'un composé sulfuré qui se détruit dès que le liquide a le contact de l'air.

Dans plusieurs circonstances, la présence de l'hydrogène sulfuré et d'un sulfure est un obstacle à l'exploitation des eaux minérales : ainsi, il n'est pas rare de rencontrer près des sources d'eaux bicarbonatées, sulfatées et chlorurées, d'autres sources exposées particulièrement aux infiltrations d'eaux étrangères, jaillissant par minces filets, et chargées de quelques principes sulfurés produits par le séjour plus ou moins prolongé de l'eau à travers des détritus organiques. Ces sources, dans lesquelles l'élément sulfuré est accidentel, sont quelquefois délaissées : mais dans le plus grand nombre des cas, elles sont

1. Eug. Marchand, *Des Eaux potables* (*Mémoires de l'Académie de Médecine*), Paris, 1855.

un don véritable de la nature; telles sont les eaux minérales sulfurées proprement dites, sur la qualité et l'origine desquelles nous allons longuement nous appesantir, parce qu'elles ont été de toutes les plus étudiées.

### § III. — Nature et origine des principes sulfurés dans les eaux minérales.

Bien longtemps avant la dénomination d'acide hydrosulfurique, ou d'acide sulfhydrique, appliquée au sulfure d'hydrogène, les chimistes, Bergmann entre autres, appelaient *air hépatique* le gaz qui se dégage spontanément des eaux sulfurées. C'est seulement après les belles expériences de Bayen sur les eaux de Bagnères de Luchon que l'on commença à soupçonner que les eaux jouissant de propriétés identiques à ces dernières ne renfermaient pas seulement de l'air hépatique, mais encore des sulfures. Bayen[1], le premier, chercha à expliquer la formation des sulfures au moyen du sel marin dissous dans le sein de la terre et du soufre volatilisé par les feux souterrains.

Il nous faut traverser près d'un demi-siècle pour trouver dans les auteurs une opinion raisonnable sur la nature du principe sulfuré des eaux minérales. Anglada, auquel la chimie hydrologique est redevable de plusieurs travaux importants sur les eaux sulfurées des Pyrénées, considère l'élément sulfuré à l'état de monosulfure de sodium. Contrairement à l'opinion de plusieurs chimistes qui admettent l'existence des sulfures de calcium et de magnésium, il croit que tout le soufre est uni au sodium.

Longchamp, au contraire, est d'avis que dans les eaux sulfurées des Hautes-Pyrénées, le soufre est combiné avec l'hydrogène et que l'hydrogène sulfuré forme avec la soude un hydrosulfure mélangé d'hydrogène sulfuré.

Save était jusqu'à ce moment le seul qui eût avancé que les eaux minérales pyrénéennes renfermaient uniquement de l'acide sulfhydrique.

Fontan, poursuivant la voie si bien tracée déjà par Anglada, pensa que le monosulfure de sodium contenait en outre une

1. Bayen. *Opuscules*, t. I, 1766.

quantité d'acide sulfhydrique assez grande pour donner lieu à un sulfhydrate de sulfure défini. Il fit en outre une distinction très-grande entre les eaux sulfurées qui jaillissent des terrains primitifs (granit, gneiss, etc.), et celles qui sourdent des terrains modernes (calcaires, grès, schistes argileux, argile, etc.).

Pour Fontan, les premières sont des eaux sulfurées *naturelles* et sont à base de sulfure de sodium : aux secondes, il donna le nom d'eaux *accidentelles* et il leur assigna pour base le sulfure de calcium. Nous devons ajouter toutefois qu'avant Fontan, le docteur Forbes avait annoncé que toutes les eaux naturelles ou primordiales naissaient dans le terrain primitif ou sur les limites de ce terrain et du terrain de transition [1].

Voici, d'après Fontan, les caractères qui différencient les eaux sulfurées naturelles ou sodiques des eaux sulfurées accidentelles ou calciques [2] :

| *Eaux sulfurées naturelles.* (SULFURÉES SODIQUES.) | *Eaux sulfurées accidentelles.* (SULFURÉES CALCIQUES.) |
|---|---|
| 1° Terrain primitif, ou limite des terrains primitifs et de transition. | 1° Terrains de transition, secondaires ou tertiaires. |
| 2° Isolées. | 2° Voisines de sources salées. |
| 3° Très-peu de substances salines. | 3° Quantité notable de substances salines. |
| 4° Gaz azote pur. | 4° Acide carbonique, hydrogène sulfuré, traces d'azote. |
| 5° Grande quantité de substances azotées en dissolution. | 5° Pas de substances azotées, ou à peine. |
| 6° A peine de sels calcaires ou magnésiens. | 6° Sels calcaires ou magnésiens et chlorures. |
| 7° Sulfure ou sulfhydrate sodique. | 7° Sulfure de calcium ou sulfhydrate de chaux. |
| 8° Thermales, à moins que refroidies par des mélanges ou des circuits. | 8° Froides, à moins que réchauffées par des sources voisines. |

Fontan établit les principaux caractères qui servent à distinguer les eaux sulfurées primitives des eaux sulfurées accidentelles. Ainsi, tandis que les premières contiennent une matière organique azotée ou barégine, les secondes renferment de l'acide crénique. L'odeur des eaux sulfurées primitives est encore différente de celle des eaux accidentelles. L'eau de

1. Filhol, *Eaux minérales des Pyrénées.*
2. Fontan, *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées, de l'Allemagne, de la Belgique, de la Suisse et de la Savoie.* Paris, 1853, in-8°.

chaux dans les eaux à base de soude ne produit aucun trouble dans le premier moment, c'est seulement après une heure environ que le liquide commence à se troubler et à déposer du silicate de chaux, de l'oxyde de fer et de la matière organique. Le même réactif versé dans une eau sulfurée à base de chaux donne immédiatement lieu à un précipité blanc grenu de carbonate de chaux.

Cette ligne de démarcation entre des eaux sulfurées prenant naissance dans des terrains de nature différente, a été combattue, quant à la forme sous laquelle le soufre est combiné, par Boullay, MM. O. Henry et Filhol. Ainsi, Boullay et M. O. Henry ont établi que l'agent minéralisateur des eaux sulfurées des terrains primordiaux et des terrains secondaires et tertiaires était, sauf la différence de base, un monosulfure neutre contenant d'une manière accidentelle de l'acide sulfhydrique, mais jamais en proportion assez grande pour constituer un hydrosulfate sulfuré, comme le veut Fontan. M. O. Henry, reprenant plus tard la question et ne trouvant pas dans les roches la quantité de soude que l'analyse constate dans les eaux primitives, pense que la minéralisation a lieu dans les terrains secondaires et de transition, formés de bancs de houille, de sel gemme toujours accompagné de sulfate de soude. Ce dernier sel, sous l'influence de la chaleur centrale de la terre et de l'électricité, se convertirait par les matières hydrocarbonées de la houille en sulfure de sodium et en carbonate de soude, et même en une petite quantité de soude libre avec de la silice. Dans l'opinion de M. O. Henry, la production des eaux thermales sulfurées des Pyrénées serait due à une cause uniforme pour toutes, et de plus elle aurait lieu dans un petit nombre de foyers minéralisateurs communs, d'où émaneraient les origines de plusieurs sources.

M. O. Henry pose donc en principe que toutes les eaux sulfurées ont le même mode de formation ; seulement celles des terrains primitifs seraient minéralisées par le sel marin (sel gemme), et celles des terrains secondaires, par le sulfate de chaux. Ce qui viendrait selon lui à l'appui de cette manière de voir, c'est que dans plusieurs eaux des Pyrénées, par exemple, le sulfure alcalin qui s'y rencontre est en proportion directe avec la quantité de chlorure de sodium. Plus l'eau est sulfurée, plus elle con-

tient de sel marin. La relation est encore la même avec celles qui ont pour point d'origine le sulfate de chaux : plus elles sont chargées de sulfure de calcium, moins l'analyse constate d'acide sulfurique. Quelques-unes même, comme celles de Labassère et de Gazost, n'en indiquent que des traces à peine appréciables à la balance.

On voit par ce qui précède, qu'adoptant l'opinion de Bayen, M. O. Henry fait jouer un rôle important au chlorure de sodium disséminé dans le sein de la terre et dans des couches d'origine marine : mais poursuivons cette étude historique.

M. Filhol adopte complétement l'avis de Bayen et de M. O. Henry, et de plus, il confirme les expériences du dernier de ces chimistes pour le rapport du principe sulfuré avec le sel marin et le sulfate de chaux. Il se base, 1° sur la présence de la matière organique que toutes ces eaux renferment en dissolution ; 2° sur ce que les eaux les plus sulfurées sont les moins riches en sulfates; 3° sur la formation d'une quantité assez forte de sulfure lorsqu'on abandonne ces eaux, après les avoir chauffées, dans des bouteilles bien bouchées; 4° sur ce que les eaux thermales non sulfurées situées dans le voisinage des premières paraissent dépourvues de matières organiques et sont au contraire sulfatées.

M. Filhol rapproche la formation des eaux minérales sulfurées de celle des pyrites de fer et de cuivre, et rejette en fin de compte l'opinion de Fontan sur la définition des mots *eaux naturelles* et *eaux accidentelles*. Pour lui, comme pour M. O. Henry, toutes les eaux minérales sulfurées, à quelque section qu'elles appartiennent, se minéralisent de la même manière, sauf la base qui est différente.

M. Fremy suppose que dans le sein de la terre le sulfure de carbone peut prendre naissance, décomposer les silicates alcalins et terreux de façon à produire du sulfure de silicium, qui, au contact de l'acide carbonique produit, se décompose en acide sulfhydrique et en silice soluble. C'est ainsi qu'il arrive à expliquer la grande quantité de silice existant dans toutes les eaux sulfurées. Nous rappellerons que dans une analyse de l'eau minérale de Challes, en Savoie, M. O. Henry n'est pas éloigné de croire que l'hydrogène protocarboné est la cause de

la désoxygénation des sulfates [1]. Ce qui lui fait supposer que cette manière de voir n'est pas dénuée de fondement, c'est qu'on trouve dans beaucoup d'eaux sulfurées thermales ou autres des carbonates. Cette minéralisation qui, dit-il, doit s'opérer à froid et à une profondeur peu considérable sans doute, est analogue à celle qui engendre les eaux hydrosulfatées calcaires, où le gypse éprouve une modification analogue.

MM. Leconte et de Puisaye admettent bien, comme MM. O. Henry et Filhol, que les eaux sulfurées des terrains primitifs et modernes ont des origines identiques, du moins en ce qui concerne Enghien, et rejettent la dénomination d'eaux accidentelles imposée par Fontan aux eaux de cette localité; mais, de plus que M. O. Henry, ils considèrent l'acide sulfhydrique comme le principe minéralisateur essentiel et non le sulfure de calcium.

Relativement au mode de formation de l'acide sulfhydrique, MM. Leconte et de Puisaye s'expriment ainsi au sujet des eaux d'Enghien [2]. Et d'abord ils conviennent très-bien que le gypse seul renferme des éléments capables, dans des circonstances spéciales, de produire du sulfure de calcium. Mais ils placent le foyer de formation bien au-dessous du gisement du gypse. « Or, il existe sous ces couches des combustibles de nature différente, renfermant la plupart des pyrites qui les rendent spontanément inflammables : les matières organiques brûlent, les pyrites s'oxydent, donnent naissance à des sulfates de fer, de chaux, d'alumine et de magnésie, lorsque la quantité d'oxygène fournie par l'air est suffisante; si, au contraire, l'oxygène n'est pas assez abondant, les matières organiques se carbonisent, des pyrites abandonnent le tiers de leur soufre et toutes les circonstances nécessaires à la formation du sulfure de carbone se trouvent réunies, et comme en même temps les combustibles sont mêlés à de l'argile qui se trouve en contact avec du charbon, il peut très-facilement se produire du sulfure de

1. *Bulletin de l'Académie de médecine*, t. VIII, séance du 27 septembre 1842. Nous avons déjà signalé, en parlant des eaux douces, la formation des sulfures par le gaz de l'éclairage qui s'échappe sous le sol des villes, et cela aux dépens du sulfate de chaux.

2. Leconte et de Puisaye. *Eaux d'Enghien au point de vue chimique et médical*. Paris, 1853, in-8°.

silicium qui, par son contact avec l'eau, donne naissance à de l'acide silicique et à de l'hydrogène sulfuré. »

La théorie indiquée par MM. Leconte et de Puisaye est donc, on le voit, à peu près la même que celle que M. Fremy avait fait connaître quelque temps auparavant.

M. Deville explique la formation du sulfure de sodium dans le sein de la terre de la manière suivante :

Par l'action simultanée de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau sur les roches qui constituent les montagnes où elles prennent naissance, il se produit d'abord une eau thermale carbonatée qui, rencontrant plus tard des courants souterrains d'acide sulfhydrique, est saturée d'acide carbonique et de sulfure, d'après l'équation suivante :

$$CO^2, NaO + SH = CO^2 + SNa + HO.$$

M. Filhol objecte à cette théorie que si les roches constituées principalement par du silicate de potasse étaient la matière chargée de fournir l'alcali qui doit, dans la suite, s'unir au soufre, le sulfure en résultant ne serait pas à base de soude mais à base de potasse; ajoutons encore que si l'acide sulfhydrique souterrain décomposait les bicarbonates alcalins, les sources émettraient avec elles des qualités très-grandes d'acide carbonique, or c'est ce qui n'a pas lieu.

M. Maumené considère que les eaux sulfurées sodiques des Pyrénées se minéralisent au moyen des schistes ardoisiers que l'on rencontre en si grande quantité dans le groupe des monts pyrénéens, et qui renferment un sulfure double de sodium et de fer.

Il est un dernier mode de sulfuration, tout à fait accidentel, que nous devons faire connaître, parce qu'il a été affirmé par l'une des grandes autorités dans la science hydrologique.

Au dire de Fontan, l'eau sulfatée de Loëche (Valais) devient accidentellement sulfurée par le corps même des baigneurs qui ont l'habitude de séjourner quelquefois plus de huit heures dans l'eau. L'hydrogène sulfuré que l'analyse constate dans l'eau des piscines serait donc dû à la décomposition d'une faible partie du sulfate de chaux par l'action désoxygénante de la matière sébacée et de la transpiration exhalée du corps. Fontan

dit que M. Dumas aurait été à même de confirmer cette assertion.

Ainsi, d'une part, du *monosulfure simple de sodium* ou de *calcium*, avec ou sans addition d'*acide sulfhydrique libre;* d'une autre part, du *sulfhydrate de sulfure* en proportion définie, et enfin, en troisième lieu, de l'*acide sulfhydrique*, tels sont les principes minéralisateurs sulfurés essentiels que les chimistes ont reconnus, ou mieux pensent avoir reconnus dans les eaux minérales, lorsqu'elles jaillissent des profondeurs du sol. Mais si la nature intime de ces différents composés nous est, du moins en partie, parfaitement connue, on ne saurait en dire autant de la manière dont ils se produisent dans le sein de la terre. Malgré les nombreux travaux entrepris sur ce sujet, la théorie de leur formation restera sans doute longtemps encore entourée de ténèbres.

### § IV. — Décomposition spontanée des principes sulfurés.

#### DÉGÉNÉRESCENCE, BLANCHIMENT DES EAUX SULFURÉES.

La décomposition partielle ou complète et spontanée des principes sulfurés dissous dans les eaux minérales a été l'objet d'expériences très-attentives que nous allons faire connaître avec le plus de détails possible, parce qu'elles intéressent avant tout le chimiste.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, l'altération des eaux sulfurées est toute chimique, et l'oxygène de l'air en est la cause dominante. Tout le monde sait que l'oxygène ambiant décompose les sulfures alcalins en produisant d'abord du polysulfure qui donne au liquide une teinte jaunâtre, puis de l'hyposulfite et enfin du sulfite et du sulfate alcalins. Ainsi modifiées dans leur constitution, ces eaux ont été désignées sous le nom de *dégénérées*. Sous cet état, elles ont généralement une odeur qui ne ressemble en rien à celle des eaux qui n'ont pas subi l'action de l'oxygène; leur réaction est franchement alcaline; leur composition varie en raison même de la quantité d'oxygène absorbé, et elles contiennent surtout du carbonate alcalin provenant de l'air atmosphérique.

Ce phénomène de dégénérescence s'observe dans toutes les eaux sulfurées, quelle que soit la base qui prédomine (soude ou

chaux). Pour quelques-unes d'entre elles, la décomposition a lieu d'une manière sinon différente, du moins plus profonde.

Elles déposent alors une certaine quantité de soufre qui, à l'état de division extrême et en suspension dans l'eau, leur communique l'aspect d'un lait de soufre, tel qu'on l'observe lorsqu'on verse un acide dans une dissolution étendue de sulfure de potasse. Les eaux qui se comportent ainsi ont reçu le nom de *blanchissantes*, comme celles d'Ax, de Bagnères-de-Luchon, etc.

La décomposition de l'élément sulfuré des eaux par l'oxygène de l'air n'avait pas échappé à la sagacité de Bayen. Dans son travail sur les eaux de Bagnères-de-Luchon, ce chimiste avait parfaitement observé que l'eau minérale, abandonnée à l'air ou bien mélangée avec de l'eau aérée, laissait précipiter un mélange de soufre et de terre, le tout uni par une petite portion de matière grasse. Que l'on change en sulfuraire ou en baégine les mots de *matière grasse*, et l'on a la composition de ces dépôts tels qu'on les a signalés dans certaines stations d'eaux sulfurées.

La destruction des principes sulfurés est souvent si prompte qu'après quelques heures on n'en trouve plus de traces dans l'eau. Ainsi à Aix-la-Chapelle, qui possède comme on sait une source très-peu sulfurée, la décomposition a lieu si rapidement que la simple chute de l'eau dans la baignoire suffit pour anéantir d'une manière complète le sulfure alcalin qu'elle contient.

Les modifications que l'air apporte aux eaux qui nous occupent varient avec la nature de l'eau, la température et le degré de sulfuration. Voici les différentes hypothèses émises sur les réactions qui se passent.

D'après M. Bertrand fils, la première action de l'oxygène a pour effet de former de l'acide sulfureux. Cet acide, en présence de l'acide sulfhydrique, décompose ce dernier, en formant de l'eau, de l'acide sulfurique et en déposant du soufre.

Pour M. Aubergier, le sulfure de sodium se transforme d'abord en hyposulfite, et c'est au moment du passage de ce sel à l'état de sulfite que l'eau commence à se troubler ; mais à l'instant même où se fait cette transformation, l'acide carbonique de l'air, chassant à la fois le gaz sulfureux et le gaz sulfhydri-

que, le contact de ces gaz donne lieu à une nouvelle précipitation de soufre.

Fontan, pour se rendre compte du phénomène de blanchiment de certaines eaux sulfurées, et pour appuyer la théorie qu'il a donnée sur la constitution des eaux des Pyrénées, a étudié la composition et les propriétés des sulfures de sodium que l'on obtient en faisant passer de l'acide sulfhydrique sur de la soude caustique. D'après ce chimiste, le premier produit qui se forme est un monosulfure qui se représente ainsi :

$$SNa + 8\ HO$$

En continuant l'action de l'acide sulfhydrique, on obtient un sulfhydrate de sulfure qui a pour formule :

$$SNa + SH + 4\ HO$$

D'après Fontan, le monosulfure dissous dans l'eau ne la blanchit pas, tandis que le sulfhydrate de sulfure, à la dose de 6 centigrammes par litre d'eau, la blanchit, en lui communiquant d'abord une teinte jaune verdâtre. Ce sel pourrait même, étant dissous dans l'eau, subir l'ébullition sans se décomposer ; opinion qui, pour le dire en passant, ne s'accorde nullement avec les propriétés chimiques que l'on connaît à ce sel.

Pour Fontan, comme pour tous les chimistes, la coloration jaune verdâtre est l'indice certain de la formatien d'un polysulfure alcalin qui, ensuite, se décompose à son tour par l'acide carbonique ambiant en soufre, hydrogène sulfuré, sulfites et hyposulfites. C'est ainsi, du reste, que se comporte une solution de foie de soufre abandonnée pendant quelque temps à l'air.

Les différentes phases de la décomposition des eaux minérales, les produits qui en résultent et l'intervention de certaines substances pour arriver à ce résultat, n'ont été bien étudiés que par M. Filhol [1] : et d'abord il admet que, quelle que soit la constitution d'une eau sulfurée, l'oxygène agit toujours de la même manière.

D'après ce chimiste, toutes les eaux sulfurées ne jouissent

1. E. Filhol. *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées.* Paris, 1853.

pas de la propriété de blanchir, en un mot de déposer du soufre lorsqu'on les abandonne à l'air. Ce blanchiment s'observe surtout à Bagnères-de-Luchon, Uriage, Ax et à Cadéac. Les eaux de Baréges, au contraire, et beaucoup d'autres plus ou moins sulfurées, ne blanchissent pas. Le blanchiment indique un état continuel de décomposition de l'eau minérale, et il est en rapport avec l'abondance de l'acide sulfhydrique : ainsi, plus une eau minérale sera chargée de cet acide, plus elle déposera de soufre. Mais M. Filhol fait jouer à l'acide silicique libre ou à l'état de silicate acide, un rôle important dans cette réaction ; il a pu remarquer que les eaux les plus riches en hydrogène sulfuré étaient les plus siliceuses, résultat conforme à celui observé déjà par M. Aubergier. L'acide silicique réagit incessamment sur le sulfure de sodium en donnant de l'hydrogène sulfuré et du silicate de soude : puis l'hydrogène sulfuré, au contact de l'air, se brûle en produisant de l'eau et en précipitant du soufre. Les premières portions de soufre, trouvant un excès de monosulfure de sodium non encore attaqué, forment du polysulfure de sodium qui communique au liquide la teinte jaune verdâtre que nous avons signalée plus haut. Ce polysulfure est brûlé à son tour, et le soufre se dépose mêlé à l'acide silicique.

Nous devons dire cependant que l'hypothèse de M. Filhol ne nous semble pas applicable à l'eau sulfurée d'Uriage qui ne contient qu'une très-petite quantité de silice ; ainsi, voici ce que nous avons été à même d'observer. A l'approche des orages, l'eau minérale se trouble d'une manière très-notable, mais dès que la cause atmosphérique qui amène le blanchiment cesse, l'eau reprend sa limpidité naturelle.

Un essai sulfurométrique nous a montré que l'eau minérale d'Uriage qui marquait 8 degrés lorsqu'elle était limpide n'accusait plus que 6 degrés lorsqu'elle était blanche.

Tout nous porte à croire que, dans cette circonstance, la combustion spontanée d'une partie de l'acide sulfhydrique est due à l'ozone ambiant dont la proportion dans l'air varie, comme on sait, avec la pression atmosphérique et les phénomènes qui en sont la conséquence.

On sait que dans certaines stations thermales sulfurées l'eau possède une température trop élevée pour qu'on puisse l'uti-

liser en bains. On prend alors le soin d'y ajouter une certaine quantité d'eau froide et sulfurée. Comme cette dernière est toujours plus aérée que les premières, le phénomène du blanchiment se fait plus rapidement ; et comme l'eau sulfurée froide contient en plus du carbonate de soude qui, au dire d'Anglada, est un produit d'élaboration en même temps que le sulfure, le soufre qui se dépose contient encore des carbonates de chaux et de magnésie résultant de la décomposition partielle des eaux mélangées.

La conclusion générale que M. Filhol tire de ces expériences, du moins en ce qui concerne les eaux des Pyrénées, c'est que les eaux les plus altérables sont celles qui blanchissent.

Nous savons déjà qu'au griffon les eaux sulfurées sont limpides et incolores ; cependant il existe à Cadéac une source de laquelle jaillit une eau sulfurée possédant une teinte jaune verdâtre très-prononcée. Fontan, qui l'a examinée d'une manière spéciale, a trouvé qu'elle contenait du polysulfure de sodium et qu'elle déposait du soufre. Ce résultat est dû à ce qu'elle sort d'un canal spacieux et assez long, au milieu d'énormes débris de roches granitiques, et auprès de sources qui contiennent du monosulfure. Fontan présume que cette source qui coule horizontalement séjourne dans quelques cavités formées par les blocs de granit, où elle se modifie par suite de l'intervention de l'oxygène de l'air.

D'après Fontan, les eaux très-peu sulfurées ne se convertissent pas dans le premier moment de leur décomposition en polysulfure, du moins d'une manière appréciable à la vue. C'est que tout le sulfure est décomposé avant même la formation du sulfure sulfuré, ou bien encore le sulfure y est en trop petite quantité pour dissoudre le soufre qui se dépose insensiblement.

Ce métalloïde, par suite de son contact avec l'oxygène de l'air, serait susceptible, d'après Fontan, de produire spontanément de l'acide sulfurique. Ainsi, il a observé, dans les cavités souterraines où passent les eaux sulfurées d'Aix, des sulfates de chaux et de fer : pareil fait s'est encore représenté à Bagnères-de-Luchon.

Si l'oxygène de l'air et la silice contenue dans les eaux jouent un rôle important dans la dégénérescence des eaux minérales

sulfurées, il est hors de doute que l'acide carbonique libre et combiné n'y est pas indifférent.

Beaucoup d'eaux sulfurées contiennent peu de carbonates alcalins et terreux, mais il en est d'autres qui possèdent de l'acide carbonique libre.

La présence des carbonates alcalins est liée à la décomposition des eaux sulfurées; ainsi Anglada a déjà remarqué que, par suite de l'intervention de l'acide carbonique de l'air et de la décomposition du sulfure alcalin par cet agent, il se produit de l'acide sulfhydrique et du carbonate de soude : réaction que confirme l'analyse comparée des eaux sulfurées sodiques prises à leur point d'émergence, et des mêmes eaux, mais qui ont été exposées pendant quelque temps à l'air. M. Filhol a eu l'occasion d'observer que la présence d'un carbonate influait d'une manière sensible sur le degré sulfhydrométrique; ajoutons aussi, d'après ce chimiste, que les eaux sulfurées des Pyrénées contiennent fort peu de carbonates.

Lorsque dans une eau minérale l'acide sulfhydrique et l'acide carbonique se rencontrent ensemble, on s'est demandé naturellement si c'était l'acide sulfhydrique libre qui, en réagissant sur les carbonates, avait dégagé de l'acide carbonique, ou bien si c'était l'acide carbonique qui avait décomposé les sulfures. A cet égard, M. O. Henry s'est livré à plusieurs expériences desquelles il résulte que l'acide sulfhydrique peut décomposer les carbonates, mais d'une manière peu prononcée, et que l'acide carbonique a plus d'énergie sur les sulfures. C'est pourquoi il admet que plus l'acide carbonique est en quantité considérable, plus il y a d'acide sulfhydrique dans l'eau minérale; et moins il y a d'acide carbonique, plus le sulfure est abondant.

Quant à l'origine de cet acide carbonique dans les parties les plus profondes des sources, il est probable qu'il provient du carbone des matières organiques qui sont en voie de décomposition.

Les eaux minérales sulfurées qui s'évaporent spontanément à l'air déposent parfois du soufre que quelques chimistes ont trouvé être parfaitement pur, mais il contient le plus souvent des carbonates terreux et de la matière organique. La présence de cette dernière est de toute évidence, puisque, d'abord en

dissolution dans l'eau, elle donne naissance aux conferves par suite de son exposition à l'air.

### § V. — Propriétés particulières tirées de la présence des composés sulfurés dans les eaux minérales.

La réaction spéciale que certaines eaux minérales sulfurées sodiques communiquent au papier de tournesol, l'onctuosité que quelques-unes d'entre elles possèdent ont fait supposer qu'elles avaient généralement des propriétés alcalines.

C'est pour expliquer ces curieuses réactions que Longchamp avait admis que, dans le sein de la terre, les eaux sulfurées primitives contenaient de la soude à l'état caustique, et que cet alcali se carbonatait lorsque l'eau arrivait au contact de l'air. Ainsi s'expliquerait, dit ce chimiste, la propriété si remarquable des eaux de Baréges, Cauterets et Saint-Sauveur, pour réveiller les chairs tombées en atonie. M. Filhol, qui a eu à cœur de ne laisser aucun point essentiel sans le contrôler, a fait plusieurs recherches qui ne lui permettent pas de croire que les choses puissent se passer ainsi. Il a parfaitement démontré que cette réaction alcaline sur le corps devait être attribuée exclusivement au monosulfure de sodium, qui possède une réaction alcaline plus forte que le carbonate et le silicate de soude.

Parmi les eaux sulfurées parfaitement neutres et onctueuses lorsqu'on les examine au griffon, on cite celles de Challes, en Savoie, dans laquelle le monosulfure est dans un si grand état de neutralité que, d'après M. O. Henry, elle ne possède aucune odeur. La présence de l'hydrogène sulfuré à dose infinitésimale lui communique au contraire l'odeur propre des composés sulfurés qui ont pris naissance sous l'influence de l'air ambiant.

Tous les chimistes s'accordent à reconnaître que la constitution du sol d'où jaillissent les sources a une grande influence sur la nature des principes sulfurés, mais seulement en ce qui concerne les bases. Nous allons voir encore que cette différence se fait sentir sur la proportion de ces substances.

Ainsi, dans les eaux à base de sodium, la quantité de principes fixes ne s'élève guère au-delà de 1/2000 à 1/5000e. Dans celles au contraire à base de calcium, cette quantité va jusqu'à 1/1000e et souvent plus. Dans les premières, l'analyse constate

à peine des traces de sel de chaux; dans les secondes, on en trouve jusqu'à 5 ou 6 décigrammes par litre. Ces différences avaient servi à Fontan pour former les deux classes d'eaux sulfurées primitives et secondaires. Il a encore admis que les sources sulfurées primitives naissaient le plus souvent chaudes, et si dans chaque localité il existe plusieurs sources, c'est la plus chaude qui est la plus sulfurée, et elle le devient d'autant plus qu'on la cherche plus profondément [1]. Pour les eaux à base de chaux ou secondaires, c'est au contraire la source la plus froide qui est la plus sulfurée; enfin il admet encore que dans les eaux primordiales le degré de sulfuration serait permanent, tandis que dans celles qui jaillissent des terrains modernes la proportion de sulfure de calcium serait très-variable. M. Filhol est loin de partager entièrement cette opinion; pour ce chimiste, le degré de sulfuration est aussi variable que la température et se lie également à la pression barométrique. Ainsi, quand le baromètre indique une élévation de pression, le titre de sulfuration augmente; si la pression est moindre, la sulfuration est moindre aussi.

L'état de la température apporte encore des changements notables dans le degré de sulfuration.

A Bagnères-de-Luchon, par exemple, lorsqu'il y a une augmentation de température, il y a également une augmentation notable du titre sulfuré. Au printemps, les eaux d'Allevard et d'Uriage perdent une partie de leur sulfuration.

M. Filhol pose en thèse générale que les eaux les plus sulfurées sont les plus chlorurées et les moins sulfatées; c'est à ce point que quelques-unes ne renferment que des traces impondérables d'acide sulfurique combiné. Ce résultat, du reste, avait déjà été annoncé par M. O. Henry.

En résumé, d'après la plupart des savants qui se sont livrés à l'examen des eaux sulfurées, toutes contiendraient ou un monosulfure de sodium ou un monosulfure de calcium; mais on est en droit de se demander si certaines d'entre elles ne contiendraient pas ces deux sels réunis, et si le soufre ne serait pas combiné dans les limites particulières à d'autres métaux.

1. Ce fait a été avancé depuis longtemps par Poumier: mais les nombreuses analyses exécutées depuis n'ont pas permis de le confirmer et de l'ériger en principe absolu.

Dans la source sulfurée de Bagnères-de-Bigorre, M. Filhol admet que le fer et le manganèse se trouvent à l'état de sulfures. D'après M. Niepce, l'eau de Champoléon (Hautes-Alpes) contiendrait une petite quantité de sulfure de potassium avec du sulfure de calcium et de l'acide sulfhydrique libre. Dans celles d'Auzon (Gard), M. O. Henri a admis l'existence, parmi le sulfure de calcium, des traces de sulfure de sodium et de magnésium. On ne peut se refuser à admettre que dans les eaux minérales sulfurées, en général, ce sont les monosulfures de sodium et de calcium qui sont, comme le bicarbonate de soude dans les eaux de Vichy, les principes essentiellement minéralisateurs. Quant à la manière dont les autres éléments sont combinés, c'est là un des nombreux secrets que la nature cache à nos investigations.

### § VI. — Principes sulfurés dans l'eau de mer.

Comme pour les eaux douces, la présence des principes sulfurés dans l'eau des mers est purement accidentelle.

Nous avons fait connaître plus haut les quantités de gaz azote, oxygène et acide carbonique que l'eau de la mer tenait en dissolution aux différentes heures de la journée et de la nuit et sous l'influence de la lumière diffuse et solaire. Il nous reste encore à indiquer l'origine, la nature et la proportion d'acide sulfhydrique que cette eau renferme.

Les chimistes avaient depuis longtemps supposé que l'eau des mers, surtout au voisinage des côtes, contenait des principes sulfurés provenant des débris végétaux et animaux, et surtout des eaux douces altérées. Mais la question n'a été résolue expérimentalement pour la première fois que par M. Daniell [1].

Chargé par le gouvernement anglais de rechercher la cause de la prompte destruction des navires qui stationnent dans les embouchures de plusieurs rivières situées sur la côte occidentale d'Afrique, M. Daniell ne tarda pas à démontrer par l'analyse que l'eau qui baigne les côtes de l'Afrique contenait une assez grande quantité d'hydrogène sulfuré. Ce gaz, en réagis-

1. Daniell. *Annales de chimie et de physique*, t. III, p. 331, 1841.

sant sur le cuivre qui double les vaisseaux, produit du sulfure de cuivre, que l'on détache peu de temps après sa formation. M. Daniell, poursuivant cet intéressant sujet d'étude, a essayé de prouver que l'insalubrité de certaines contrées devait être attribuée à l'hydrogène sulfuré qui se dégage spontanément de l'eau de la mer ; il émit ensuite l'opinion que le fléau désigné sous le nom de *malaria* avait pour origine l'hydrogène sulfuré chassé de l'air marin sur les continents par les courants atmosphériques. Ce chimiste dit que le gaz sulfhydrique est produit par la décomposition des algues marines et d'autres substances organiques en contact avec les sulfates alcalins dissous dans l'eau de la mer.

M. Lewy, en étudiant la composition des gaz dissous dans l'eau de l'Océan puisée aux environs de Caen, a trouvé que l'hydrogène sulfuré y existait en proportion à peu près constante pour les heures de la journée [1]. Ainsi, deux essais sulfhydrométriques, exécutés le matin et le soir, ont donné pour l'eau recueillie le matin 0cc,30, et pour celle recueillie le soir 0cc,32 d'acide sulfhydrique par litre d'eau.

L'acide sulfhydrique fait-il constamment partie de l'eau de la mer et y existe-t-il à l'état de liberté ? Aucune expérience n'est venue jusqu'à présent résoudre ces deux problèmes. Tout porte à croire que si l'hydrogène sulfuré est le résultat de la décomposition des sulfates alcalins par les matières organiques il doit se détruire rapidement sous l'influence de l'oxygène dissous dans l'eau elle-même, et lorsqu'il a été transporté par des courants loin de son lieu de production.

Prise au large, l'eau de la mer a donc moins de chance de contenir de l'acide sulfhydrique que celle qui est recueillie près des côtes.

M. Daniell a représenté dans ses analyses l'acide sulfhydrique à l'état libre. M. Lewy suppose au contraire que cet acide produit du sulfhydrate d'ammoniaque. Mais si on se rappelle, d'une part, que l'air qui balaye la surface de la mer contient de l'acide sulthydriqne, en quantité infinitésimale il est vrai, et que cette eau renferme toujours de l'acide carbonique libre, on en conclut facilement que l'opinion de M. Daniell doit être pré-

1. Lewy. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XVII, 1846.

férée, à moins d'admettre que peu après sa formation l'acide sulfhydrique se combine à l'ammoniaque, et que le sulfhydrate d'ammoniaque est ensuite décomposé par l'acide carbonique en excès.

M. Lewy a fait la remarque importante que la présence de l'hydrogène sulfuré se liait à celle des animaux, les moules par exemple, qui tapissent si fréquemment et si abondamment le fond des flaques d'eau. Nous savons déjà que près des côtes, l'eau de l'Océan, considérée en masse, contient par litre 0cc,30 à 0cc,32 d'hydrogène sulfuré. L'eau dans laquelle se rencontrent les moules a donné une proportion de gaz sulfhydrique qui varie de 1 à 7 centimètres cubes pour la même quantité de liquide. Malgré cela ces mollusques continuent à y vivre sans gêne trop apparente. Il y aurait donc un véritable intérêt à s'assurer si ce composé sulfuré est un produit des sécrétions des mollusques, ou bien s'il est le résultat de la décomposition des sulfates alcalins par la matière organique que ces animaux excrètent.

Dans l'eau des flaques qui, au lieu de moules, renferment des algues soit vertes, soit brunes, la proportion d'hydrogène sulfuré est bien moindre, puisque M. Lewy n'en a pas trouvé plus de 0cc,35 à 0cc,40 par litre, c'est-à-dire une quantité à peu près égale à celle de l'eau de la mer puisée près des côtes. Ce résultat n'a pas lieu de surprendre si on se rappelle que les végétaux, en décomposant l'acide carbonique, dégagent de l'oxygène ; l'hydrogène sulfuré qui tend sans cesse à se former, au contact de ce gaz, se trouve à son tour décomposé en eau et en soufre.

Il résulte donc de ceci que sous l'influence des moules, même vivantes, l'hydrogène sulfuré apparaît dans l'eau des mers, tandis que sous l'influence des algues ou en l'absence de tout être organisé, rien de pareil ne se manifeste.

# CHAPITRE X

## ACIDE SULFURIQUE

### § Ier. — Sulfates dans les eaux douces.

Les sulfates, de même que les carbonates, font presque toujours partie des eaux douces et des eaux minérales. A peine connaît-on jusqu'à présent trois ou quatre exemples où l'existence de ces sels n'a pu être constatée.

S'il nous était permis de juger par analogie, nous dirions que toutes les eaux atmosphériques contiennent des sulfates, car l'eau de pluie tombée à Paris nous en a présenté des traces non douteuses; résultat conforme du reste à ceux de nos devanciers. A plus forte raison, toutes les eaux douces de sources et courantes en renferment-elles des quantités plus grandes.

Aucune règle générale n'est applicable à la proportion des sulfates dissous dans les eaux douces courantes, et la constitution même du sol n'indique rien de précis à cet égard. Quant à celles qui proviennent de l'intérieur de la terre, on peut dire qu'elles sont d'autant plus sulfatées qu'elles traversent une plus grande étendue de terrain gypseux. Tel est le cas des eaux de puits de Paris.

Toutes choses égales d'ailleurs, les eaux de rivières renferment moins de sulfates que les eaux de puits, parce que les premières s'en sont dépouillées en partie au contact de l'air, soit dans les canaux, soit sur le sol et mélangées avec les matières organiques insolubles qu'elles charrient.

### § II. — Sulfates dans les eaux minérales.

En France, la seule eau minérale, du moins que nous connaissions, qui ne soit pas imprégnée de sulfate est celle de Saint-Alban (Loire) : soit qu'on opère avec l'eau puisée à la source, soit qu'on la fasse évaporer en grande quantité sous un petit volume, jamais les réactifs n'indiquent la présence d'un sulfate, même à dose infinitésimale.

Comme les eaux minérales froides ou chaudes jaillissent des terrains de toutes les formations géologiques, la proportion des sulfates y est très-variable. Les moins riches sourdent généralement des laves, des basaltes et des terrains primitifs. Par contre, certaines d'entre elles en sont tellement chargées que l'on a pu en faire une classe particulière sous le nom d'eaux sulfatées : ce sont les eaux minérales qui ont leur point d'émergence au-dessous des terrains modernes.

L'origine des sulfates est facile à expliquer : ou les eaux minérales les ont trouvés tout formés dans les couches du sol principalement sédimentaires; ou ils sont le résultat d'une action chimique spéciale. Dans ce dernier cas se range l'eau de Cransac, qui emprunte de l'acide sulfurique aux schistes pyriteux.

Les eaux sulfurées à base de sulfure de sodium sont généralement peu sulfatées, sans doute parce que l'acide sulfurique a subi l'action réductrice de la matière organique. Les eaux à base de sulfure de calcium en sont, au contaire, notablement chargées; d'abord parce qu'elles prennent naissance dans les terrains gypseux, et ensuite parce que la matière organique n'a pu atteindre toutes les parties du sulfate de chaux qu'elles entraînent avec elles pendant leur mouvement ascensionnel.

Suivant la classe à laquelle appartiennent les eaux minérales, l'acide sulfurique est représenté dans les analyses combiné avec la soude, la potasse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer et même avec l'oxyde de manganèse et l'alumine.

### § III. — Sulfates dans l'eau de mer

Dans l'eau de mer, les sulfates alcalins constituent environ la 6e ou la 7e partie de chlorure de sodium dissous; mais il convient de dire que ces sels sont plus sujets à subir des variations que les autres. D'après M. Usiglio 1,000 grammes d'eau de la Méditerranée puisée sur les côtes de France contiennent 2gr, 43 d'acide sulfurique calculé anhydre et combiné en grande partie à la magnésie. Dans l'eau de l'Océan, des analystes ont montré au contraire une variation de 2gr,289 à 2gr,436.

# CHAPITRE XI

## ACIDE NITRIQUE

La présence de l'acide nitrique, ou mieux des nitrates dans les eaux, n'avait pas échappé à l'attention des chimistes du siècle dernier; aussi dans la plupart de leurs analyses voit-on figurer le *nitre*.

### § Ier. — Nitrates dans les eaux douces.

Le docteur Home (d'Édimbourg) passe pour être le premier qui, en 1756, ait reconnu expérimentalement les nitrates dans l'eau des rivières. Rouelle le jeune confirma peu de temps après ce résultat, et plus tard il montra que les eaux de puits et enfin les eaux atmosphériques étaient également imprégnées d'une très-petite quantité de nitrate de chaux.

Avant d'aller plus loin, faisons connaître les différentes hypothèses formulées jusqu'à ce jour pour expliquer la formation de l'acide nitrique, et comment il peut se rencontrer dans les eaux atmosphériques et terrestres.

Nous avons déjà dit que, suivant les belles expériences de Cavendish, l'électricité atmosphérique, pendant les révolutions météorologiques, jouissait de la propriété de combiner l'oxygène et l'azote ambiants de manière à donner naissance à de l'acide nitrique. C'est ainsi qu'on expliquait, il y a une vingtaine d'années encore, comment les eaux pluviales peuvent renfermer de l'acide nitrique combiné avec l'ammoniaque. Mais la découverte de l'ozone par Schönbein est venue jeter un jour tout nouveau sur cette question.

L'ozone, que la majorité des chimistes et des physiciens s'accorde à considérer comme de l'oxygène sous un état particulier, et désigné sous les noms d'*oxygène actif* et d'*oxygène électrisé*, possède la propriété d'oxyder les corps les plus réfractaires. Des expériences récentes ont montré qu'au contact de l'azote atmosphérique l'oxygène ainsi modifié produisait de l'acide nitrique : on est même arrivé à en former du nitrate de potasse,

reconnaissable à tous ses caractères physiques et chimiques. L'acide nitrique atmosphérique prend donc naissance principalement dans les moments d'orage, et il sature l'ammoniaque répandu dans l'espace. Le nitrate d'ammoniaque, entraîné sur le sol par les eaux pluviales, se rend, en fin de compte, dans les rivières, où on le retrouve toujours, ou bien il pénètre dans le sol et, suivant les réactions auxquelles il est soumis, circule dans les eaux souterraines à l'état de nitrate de potasse, de soude ou de chaux.

Mais l'acide nitrique ne se forme pas seulement dans les régions élevées de l'atmosphère. Tout le monde sait qu'il existe en grande abondance dans les lieux humides, où il se produit par l'influence des corps poreux, sans doute de l'ozone ambiant, et des matières organiques : il est probable que le nitrate de chaux qui se trouve dans les puits des grands centres de population, de Paris par exemple, n'a pas d'autre origine.

Nous avons indiqué ailleurs la proportion d'acide nitrique dissous à l'état de nitrate d'ammoniaque dans la grêle, les brouillards et la neige ; nous n'y reviendrons donc pas.

M. Bineau [1] a annoncé que l'eau de pluie tombée à Lyon lui avait donné un millionième d'acide nitrique, soit 0gr,007 par décimètre carré. Les quantités les plus fortes se firent remarquer à l'époque des chaleurs, et elles s'affaiblirent pendant l'hiver au point de devenir inappréciables. Voici, du reste, le résultat des expériences de ce chimiste :

| SAISONS. | Eau tombée sur un décimètre carré. | MILLIGRAMMES d'acide nitrique | |
|---|---|---|---|
| | | par litre. | par déc. carré. |
| Hiver. . . . . | 0l ,808 | 0,3 | 0,2 |
| Printemps . . . . . | 1, 108 | 1,0 | 0,9 |
| Été. . . . . | 1, 878 | 2,0 | 3,6 |
| Automne. . . . . | 2 ,740 | 1,0 | 2,3 |
| Année entière . . . . | 6, 534 | 1,0 | 7,0 |

1. Bineau. *Sur la composition chimique des eaux de pluie à Lyon.* (Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, 1852, t. XXXIV, et 1854, t. XXXVIII.)

M. Barral a indiqué que les eaux pluviales recueillies à l'Observatoire de Paris pendant le second semestre de l'année 1851 contenaient en moyenne par mètre cube d'eau, 20gr,258 d'acide nitrique, tandis que dans des eaux recueillies pendant le premier semestre de l'année 1852, il en avait trouvé seulement 6gr,209; de telle sorte que la moyenne des douze mois atteindrait le chiffre de 13,233.

On savait déjà que plus les eaux pluviales se rapprochaient du sol, moins elles étaient chargées d'acide nitrique ; M. Bobierre a établi ce fait dans toute son évidence en analysant les eaux pluviales recueillies pendant les 12 mois de l'année 1863 sur deux points différents de la ville de Nantes [1]. Voici les résultats obtenus par ce savant.

| SAISONS. | UDOMÈTRE DE L'ÉCLUSE (altitude : 7 mètres.) Moyenne. | UDOMÈTRE DE L'OBSERVATOIRE. (altitude : 47m) Moyenne. |
|---|---|---|
| Hiver. . . . . | 4gr,590 | 6gr,452 |
| Printemps . . . . . | 4,682 | 6,342 |
| Été. . . . . | 10,860 | 12,759 |
| Automne . . . . . | 3,957 | 5,385 |
| Moyenne de l'année. . . . | 5,682 | 7,360 |

Ces nombres permettent déjà de supposer que les eaux de rivière sont plus chargées de nitrates pendant l'automne et l'été que pendant l'hiver et le printemps.

Mais c'est surtout dans les eaux de puits creusés dans l'intérieur des villes que la proportion des nitrates est très-grande. M. Boussingault qui a signalé la corrélation existant entre les nitrates contenus dans les eaux de puits et les matières organiques du voisinage, a trouvé qu'à Paris les eaux de puits des

1. Bobierre. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences.* Séance du 25 août 1864.

quartiers les plus anciens étaient plus saturées de nitrate de potasse que celles des puits mieux exposés. Voici les nombres qu'il a obtenus :

| | | | Nitrate de potasse. | |
|---|---|---|---|---|
| Rue Guérin-Boisseau, | par mètre cube d'eau. | . . . . . | 0k,206 | grammes. |
| Rue Saint-Martin, | — | — . . . . . | 0, 223 | — |
| Rue Saint-Georges, | — | — . . . . . | 0, 238 | — |
| Rue des Petites-Écuries, | — | — . . . . . | 0, 258 | — |
| Rue du Fouare, | — | — . . . . . | 1, 031 | — |
| Rue du Foin-St-Jacques, | — | — . . . . . | 1, 500 | — |
| Rue Saint-Landry, | — | — . . . . . | 2, 093 | — |
| Rue Traversine, | — | — . . . . . | 2, 165 | — |

Suivant M. Bineau, l'eau stagnante des étangs dans laquelle ne se développent pas de plantes aquatiques contient des nitrates en quantité plus ou moins abondante; mais toutes les fois que les végétaux apparaissent, les nitrates tendent à disparaître peu à peu.

### § II. — Nitrates dans les eaux minérales.

Les eaux minérales ayant leur point de départ à des profondeurs plus considérables que les eaux douces de sources sont généralement peu chargées de nitrates ; et, soit que les chimistes aient peu porté leur attention sur ce sujet, soit que réellement elles n'en contiennent que des traces, toujours est-il que rarement on voit figurer dans les analyses l'acide nitrique parmi les principes élémentaires des eaux minérales. Nous devons toutefois faire une exception pour les eaux de Saint-Bonnet (Hautes-Alpes), des Batignolles (Seine), de Contrexéville (Vosges), et la source ferro-sulfurée de Sail-lès-Château-Morand (Loire). Comme ces sources sourdent presque toutes des roches calcaires, auprès du gypse et de la dolomie, on peut, jusqu'à un certain point, soupçonner que les eaux douces infiltrées dans les parties du sol ne sont pas tout à fait étrangères : en admettant cependant que les analyses de ces sources ont été exécutées avec soin.

### § III. — Nitrates dans l'eau de mer.

Malgré les recherches de plusieurs chimistes, entre autres de MM. Marcet et Eug. Marchand, la présence des nitrates dans

l'eau de mer n'a pu être constatée, et cependant les eaux des rivières et des fleuves en entraînent constamment. M. Eug. Marchand, ainsi que nous l'avons déjà dit, explique la disparition des nitrates dans l'eau des mers par la décomposition de l'acide nitrique au moyen de l'hydrogène sulfuré que ce liquide renferme et qui a pour but de former de l'ammoniaque et de l'eau. Ce qui vient à l'appui de cette manière de voir, c'est qu'à part la source un peu sulfurée de Saint-Bonnet, aucun chimiste n'a pu indiquer la présence d'un nitrate dans les eaux minérales chargées d'acide sulfhydrique libre. M. Marchand a encore acquis la certitude que les poissons, pendant l'acte de la respiration, transforment l'acide nitrique en carbonate d'ammoniaque. A ces deux causes nous pouvons en joindre une troisième non moins importante : nous croyons qu'avant d'arriver à leur destination, c'est-à-dire à la mer, les nitrates dissous dans l'eau des rivières sont absorbés par les végétaux qui croissent sur le sol et dans les eaux : on sait avec quelle facilité certaines plantes s'approprient ces sels en dissolution dans l'eau. Mais disons aussi, avec M. Deville, que les eaux douces qui se rendent à la mer sont une masse insensible comparée à celle des eaux de l'Océan; d'une autre part, si on analysait avec soin les eaux mères des salines, peut-être parviendrait-on à déceler la présence des nitrates, ne serait-ce qu'en proportion très-minime : c'est là une lacune à combler.

# CHAPITRE XII

## ACIDE NITREUX ET NITRITES

L'oxydation de l'azote par l'électricité atmosphérique, d'une part, la réduction partielle des nitrates par les corps minéraux et organiques de la nature, d'autre part, ont fait penser que les eaux météoriques et telluriques pouvaient contenir de l'acide nitreux ou des nitrites ; c'est, en effet, ce que des expériences chimiques semblent avoir mis hors de doute.

Ainsi Schönbein a d'abord signalé que toutes les eaux de pluie et de neige fondue contenaient de l'acide nitreux, puis il a indiqué que pendant le travail de la nitrification, la formation

de l'acide nitrique était constamment précédée de celle de l'acide nitreux, et comme preuve il a annoncé que le salpêtre du Chili renfermait toujours du nitrite de soude : on sait, en effet, que pendant la décomposition lente de certaines matières organiques, les nitrates qui y sont dissous sont ramenés à l'état de nitrites, et que beaucoup de minerais oxydables à l'air réduisent lentement les nitrates en nitrites.

M. Medloch considère que l'eau de la Tamise contient du nitrite d'ammoniaque, et il pense que l'acide nitreux est l'agent principal qui corrode les tuyaux de plomb servant à la conduite des eaux ; sans repousser ce résultat d'une manière absolue, Nicklès croit que les réactions chimiques, signalées par M. Medloch, peuvent l'avoir amené à des interprétations inexactes. Ce sujet aurait donc besoin d'être soumis à un nouveau contrôle.

M. Chabrier qui s'est livré à des expériences très-intéressantes sur cette question a constaté la présence de l'acide nitreux dans les limons, les eaux d'irrigation, et les eaux de pluie. Ce chimiste a trouvé que pendant la saison d'hiver, et au commencement du printemps, les eaux des canaux d'irrigation contenaient leur dose maximum d'acide nitreux et leur dose minimum d'acide nitrique.

Il résulte encore des analyses de M. Chabrier que le composé oxygéné de l'azote que renferme l'eau de pluie, loin d'être toujours de l'acide nitrique, comme on l'a cru, n'était, pendant une partie de l'hiver et presque toute la durée du printemps, à peu près que de l'acide nitreux; ce qui lui fait supposer que c'est à l'état d'acide nitreux, et probablement sous forme de nitrite d'ammoniaque, que l'azote est apporté à la terre par les pluies. Enfin, ce chimiste a encore découvert que, dans les eaux pluviales, l'acide nitreux était presque toujours en excès sur l'acide nitrique, par un temps calme et couvert, et que le contraire avait lieu par un temps sec et orageux.

Dans les eaux minérales, nous ne voyons figurer un nitrite que dans l'eau sulfurée de Burtscheid, près d'Aix-la-Chapelle.

Il est évident maintenant que si la diffusion des nitrites est aussi grande que paraissent l'admettre les auteurs, les eaux des mers, surtout à l'embouchure des rivières et des fleuves, peuvent contenir une partie de ces sels qui n'auraient pas encore été convertis en nitrates.

# CHAPITRE XIII

## ACIDE SILICIQUE OU SILICE

Dans la plupart des analyses exécutées pendant le cours du siècle dernier, presque toujours on a inscrit l'acide silicique ou silice sous le nom de *matière terreuse* ou *siliceuse*.

Répandue en grande abondance, comme la chaux, la magnésie, la potasse, les acides carbonique et sulfurique, dans toutes les parties qui constituent notre globe, et principalement dans les terrains primitifs et volcaniques, on comprend que malgré son insolubilité apparente, et par des causes que nous ferons connaître tout à l'heure, toutes les eaux qui jaillissent du sol ou qui s'y épanchent doivent contenir de la silice. C'est, en effet, ce que les travaux des auteurs constatent.

### § Ier. — Silice dans les eaux douces.

N'ayant pas eu le contact du sol, les eaux atmosphériques ne sont jamais imprégnées de silice; du moins aucun chimiste ne s'est appliqué à la chercher. Cependant si l'on sait que les corpuscules organiques et autres qui voltigent dans l'espace et que les eaux fluviales entraînent avec elles ont été primitivement soustraites au sol, il ne serait pas étonnant que ces eaux en continssent des traces minimes.

Ainsi que nous venons de le dire, toutes les eaux qui sourdent de la terre et qui s'y épanchent sont chargées de silice en proportion variable, selon la nature du terrain qu'elles ont lavé. Les eaux de sources et de puits des terrains granitiques et sablonneux en sont plus riches que celles des terrains modernes. Dans les eaux courantes l'analyse en constate toujours des quantités très-notables et jamais identiques sur tous les points où on les puise. M. H. Sainte-Claire Deville, qui a fait l'analyse des principaux fleuves de la France[1], a trouvé qu'un litre d'eau contenait en milligrammes :

1. H. Sainte-Claire Deville. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1848, t. XXIII, p. 32.

| | Garonne. | Seine. | Rhin. | Loire. | Rhone. | Doubs. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Silice. . | 41; | 21; | 48; | 41; | 23; | 15. |

Nous renverrons au paragraphe suivant pour l'état de la silice dans les eaux douces.

### § II. — Silice dans les eaux minérales.

Pour Black, la production des silicates alcalins dans les eaux a pour cause les sels marins qui, en présence des terres siliceuses et argileuses, et sous l'influence d'une haute température et d'une pression très-forte, se décomposent, en présence de l'eau chaude, en silicates de potasse et de soude, en chlorures de potassium et de sodium, et en sulfates de soude et de potasse.

Une seconde hypothèse, assez peu vraisemblable, a été formulée par Davy, qui suppose que dans le sein de la terre la silice forme avec l'oxyde de fer un composé soluble que l'eau entraîne. Mais, arrivé à un point donné et par suite de l'abaissement de la température, le silicate de fer se dissocie en silice et en oxyde de fer. C'est ainsi qu'il arrive à expliquer la présence de la silice et de l'oxyde de fer dans les dépôts naturels des eaux.

Faisons connaître maintenant l'opinion des auteurs sur l'origine et la nature de la silice dans les eaux minérales bicarbonatées, sulfatées, chlorurées et sulfurées. Et d'abord disons que, dans le doute de savoir quel est l'agent qui peut contenir la silice en dissolution dans les eaux en général, et en s'appuyant sur les données fournies par le calcul pour faire entrer en combinaison les acides avec les bases, beaucoup de chimistes la représentent tantôt à l'état de liberté, tantôt combinée avec la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, l'alumine, et jusqu'à la lithine; tantôt enfin partie à l'état libre, partie à l'état de sel ou de silicate.

Vauquelin, dans son travail sur les eaux de Néris et de Largentière, a émis l'opinion que la silice était dissoute à la faveur du carbonate alcalin. Berthier a avancé que dans les eaux du Mont Dore, qui sont très-siliceuses comme on sait, cet acide se trouvait dans un état de division tel qu'il se dissolvait rapidement dans l'acide chlorhydrique.

M. Damour [1] pense, avec plus de raison, que l'eau seule, agissant à une température très-élevée et sous une pression considérable sur les roches trachytiques qu'elle pénètre et qu'elle désagrége, a pu décomposer ces dernières de manière à s'approprier des silicates de potasse et de soude plus ou moins basiques et solubles. Tous les chimistes savent qu'à la température de 100 degrés et sous la pression ordinaire, l'eau distillée enlève aux vases de verre dans lesquels on la fait bouillir une quantité appréciable de silice. Ne sait-on pas depuis longtemps que M. Woëhler est parvenu à rendre soluble l'apophyllite (silicate double de potasse et de chaux hydraté), en la soumettant avec de l'eau simple à une température de 180 à 190 degrés et à une pression de 10 à 12 atmosphères.

Les expériences que nous avons entreprises dans ces derniers temps ne serviront pas peu à éclairer cette question.

A notre avis, il n'y a qu'un très-petit nombre de cas dans lesquels la silice puisse être raisonnablement représentée à l'état de silicate.

Nous avons dû d'abord nous poser ce problème : la silice est-elle tout à fait insoluble dans l'eau ? Nous nous empressons de répondre par la négative. On n'ignore pas que cette substance possède plusieurs états allotropiques distincts. Ainsi, lorsqu'elle est séparée d'un silicate alcalin par un acide minéral, elle ne se dépose que si les liqueurs sont concentrées : mais avec des solutions étendues elle reste en dissolution, quel que soit le degré de force de l'acide employé.

En nous occupant de la minéralisation des eaux en général (Livre deuxième, page 242), nous avons dit que lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une solution concentrée de silicate de potasse ou de soude, il se précipite tout de suite, comme chacun sait, de la silice gélatineuse; mais si la solution est plus étendue, la silice ne se dépose qu'au bout de plusieurs heures, quelquefois même après plusieurs jours. Enfin, si les liqueurs sont très-étendues, comme une eau naturelle, l'acide carbonique décompose encore les silicates alcalins, mais la silice ne se précipite jamais. Tel est, d'après

1. Damour. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1849, t. XIX, p. 470.

nous, l'explication de la présence de la silice dans les eaux douces et dans certaines eaux minérales, explication qui conduit à admettre qu'à l'*état naissant et dans une grande quantité d'eau la silice est notablement soluble dans l'eau*. C'est ainsi qu'on arrive à démontrer comment une eau minérale peut tenir en dissolution jusqu'à 0gr,1 et 0gr,2 de silice, alors que le poids total du résidu salin ne s'élève pas à 2 grammes. D'après M. Descloizeaux, un litre d'eau du grand Geyser renferme 0,519 de silice pour 1,2225 de résidu fixe, et ce savant l'inscrit à l'état de liberté.

Non-seulement la silice à l'état naissant et dans une grande quantité d'eau se dissout dans une proportion très-notable, mais encore on a reconnu l'influence de certains principes pour augmenter cette dissolution.

Voici les résultats auxquels M. Struckmann est arrivé à cet égard :

*Pour 100 grammes de liquide.*

| | |
|---|---|
| Eau pure. . . . . | 0gr,0210 |
| Eau chargée d'acide carbonique . . . . . | 0, 0136 |
| Eau chargée d'acide chlorhydrique . . . . . | 0, 0172 |
| Eau contenant 1/20 de carbonate d'ammoniaque . . | 0, 0200 |
| Eau contenant 1/100 de carbonate d'ammoniaque. . | 0, 0620 |
| Eau contenant 19,2 pour cent d'ammoniaque. . . . | 0, 0710 |
| Eau contenant 1,6 pour cent d'ammoniaque . . . . | 0, 0986 |

Nous avons dit plus haut que, dans la grande majorité des cas, il n'était pas logique d'inscrire la silice à l'état de combinaison, comme l'ont fait et le font encore beaucoup de chimistes. Des expériences spéciales nous ont montré que les silicates alcalins et terreux ne pouvaient pas exister dans les eaux contenant des bicarbonates alcalins et de l'acide sulfhydrique libre sans donner lieu à des carbonates neutres et à des sulfures alcalins et terreux. A plus forte raison ne peut-on pas mettre des silicates à côté de l'acide carbonique libre, car celui-ci ne peut exister en liberté que lorsque tous les silicates provenant des roches ont été décomposés en acide silicique soluble. Le dernier fait est d'autant plus exact, que ce sont les eaux les plus riches en acide carbonique qui sont les plus siliceuses. Nous citerons les deux sources de Chateldon, analysées avec tant de soin par M. Bouquet, et dans lesquelles la proportion de

la silice a été trouvée en quantité plus grande dans la source la plus sursaturée de gaz carbonique.

Voilà pour les eaux minérales bicarbonatées ; et tout ce que nous venons de dire peut également s'appliquer aux eaux douces, puisque toujours il existe dans celles-ci et de l'acide carbonique libre et des bicarbonates.

Les eaux sulfatées et les eaux chlorurées sont celles qui, en général, renferment le moins de silice ; mais il en est autrement des eaux sulfurées, qui, sous ce rapport, ont des analogies frappantes avec les eaux bicarbonatées.

Nous avons déjà rappelé que la silice paraît jouer un rôle très-important dans la sulfuration des eaux, et, d'après M. Filhol, le blanchiment de quelques-unes d'elles dépendrait de la présence plus ou moins abondante de cette substance.

Pour se rendre compte de la notable quantité de silice des eaux minérales sulfurées, on a imaginé plusieurs hypothèses que nous allons rapidement passer en revue.

D'après M. Aubergier, le sulfure alcalin, à la température où se produisent les eaux minérales sulfurées, réagit sur la silice des roches, en donnant lieu à de l'acide sulfhydrique et à des silicates alcalins, suivant l'équation suivante :

$$SIO^3 + HO + SNa = SIO^3,NaO + SH$$

Mais comme une partie du sulfure alcalin reste intacte, il se produit alors du sulfhydrate de sulfure : il en résulte que le dégagement de l'acide sulfhydrique doit toujours se trouver en rapport avec la quantité de silice dissoute. M. Aubergier explique ainsi pourquoi les eaux sulfurées sodiques renferment beaucoup de silice.

Fontan avait déjà avancé une hypothèse à peu près pareille à celle de M. Aubergier. Pour lui le sulfure de sodium attaque les éléments du granit : le bisilicate formé chasse une certaine quantité d'hydrogène sulfuré et remplace une portion de sulfure par du silicate de soude.

M. Fremy attribue, comme nous le savons, la formation du principe sulfuré des eaux à la présence dans certains terrains du sulfure de silicium, qui, en se décomposant par l'eau, donne de la silice hydratée et soluble dans l'eau. Cette théorie,

présentée avec toute réserve par son savant auteur, suppose « que dans des circonstances de pression et de température dont on peut admettre l'influence à certaines profondeurs, des agents de sulfuration ou de désoxydation ont pu changer en sulfures décomposables par l'eau des corps oxygénés, comme la silice, l'alumine et la magnésie. »

M. Filhol adopte plus particulièrement l'opinion de M. Aubergier. Mais, de plus que lui, il admet dans les eaux sulfurées des Pyrénées que la silice s'y trouve partie à l'état de liberté, partie en combinaison avec la soude, la chaux, la magnésie et l'alumine [1]. Rien ne s'oppose à ce que les eaux sulfurées sodiques, dans lesquelles l'élément sulfuré est complètement à l'état de monosulfure, contiennent et de la silice et des silicates. Ces substances sont parfaitement compatibles entre elles.

Maintenant l'acide sulfhydrique et les silicates alcalins ou terreux peuvent-ils exister à côté les uns des autres dans une même eau, comme dans celles à base de sulfure de calcium ? C'est ce que nous n'admettons pas. Si on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution concentrée de silicates, on voit, comme avec l'acide carbonique, de la silice gélatineuse se déposer et un sulfure alcalin se produire. Dans les solutions étendues la réaction est la même, seulement la silice reste en dissolution.

De l'ensemble de ces recherches nous concluons donc que, puisque les silicates sont décomposés par l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique ; puisqu'ils ramènent les bicarbonates et les sulfhydrates de sulfures à l'état de carbonates et de sulfures neutres, il est impossible d'admettre l'existence des silicates dans les eaux bicarbonatées et sulfhydratées. Toujours dans celles ci la silice doit être représentée à l'état libre.

On comprend en effet que sous l'influence d'une forte pression, d'une haute température, l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique produits dans les foyers souterrains désagrégent les roches qu'ils traversent, décomposent les silicates alcalins de manière à former dans le premier instant des carbonates neutres et des sulfures neutres, puis, et subsidiairement, des bicarbonates avec excès d'acide et des sulfhydrates de sulfures

1. E. Filhol. *Eaux minérales des Pyrénées*. Paris, 1853.

avec la portion de ces acides qui n'a pas eu le temps de réagir sur les roches, tandis que la silice mise à nu, se trouvant en présence d'une grande quantité de liquide, entre en dissolution.

Voulons-nous dire par là qu'il n'existe pas d'eaux minérales contenant des silicates? pas le moins du monde. L'eau minérale de Plombières, complétement privée d'acide carbonique et d'acide sulfhydrique, est certainement dans ce cas : aussi la considérons-nous comme le type d'une eau silicatée. Ce que nous voulons établir ici, c'est que les silicates sont beaucoup plus rares dans les eaux minérales qu'on ne le croit généralement. Nous savons bien que d'après Gay-Lussac tous les principes minéraux les plus incompatibles peuvent exister dans les eaux ; mais, hypothèse pour hypothèse, nous donnerons toujours la préférence à celle qui se lie le mieux avec les faits et le raisonnement.

### § III. — Silice dans l'eau de mer.

Dans l'eau des mers les analystes ont eu rarement l'occasion de signaler la silice. M. Usiglio, qui a fait, par exemple, une étude si persévérante de l'eau de la Méditerranée, ne la signale pas. La présence constante de cet acide dans les eaux des ruisseaux, des rivières et des fleuves, met hors de doute que si une portion s'est précipitée avant d'arriver à sa destination, l'eau de la mer doit en contenir au moins des traces et surtout dans les parties qui baignent les côtes. Il est également à supposer que les végétaux qui vivent dans ce milieu en absorbent, ainsi qu'ils le font pour l'iode. Cependant la silice existe dans l'eau de la mer puisque M. Eug. Marchand en trouve 1 centigramme dans un litre d'eau puisée à deux lieues au large, devant le port de Fécamp; et M. Muller, 5 centigrammes dans un litre d'eau de la mer du Nord prise à Scheveningen.

## CHAPITRE XIV

### ACIDE PHOSPHORIQUE

Peu de chimistes, avant la publication du travail de Berzelius sur les eaux de Carlsbad, s'étaient préoccupés de re-

chercher l'acide phosphorique dans les eaux. La dispersion des phosphates terreux dans les terrains de toute nature faisait pourtant prévoir que, par la désagrégation des roches, par le lessivage des terres, le plus grand nombre des eaux devaient contenir des traces au moins de ces sels. C'est en effet ce qui est avéré.

### § Ier. — Phosphates dans les eaux douces.

Continuellement en contact avec du phosphate de chaux répandu en si grande abondance dans l'intérieur et sur la surface de notre globe, les eaux douces de sources et courantes sont imprégnées continuellement de phosphates dissous à la faveur de l'acide carbonique libre et des bicarbonates. Il est probable que si beaucoup d'analystes n'ont pas pu constater de phosphates dans ces liquides, c'est que les moyens qui servent à découvrir l'acide phosphorique ne sont pas à l'abri de certaines causes d'erreur que nous ferons connaître ailleurs.

### § II. — Phosphates dans les eaux minérales.

Les phosphates sont encore l'un des principes constitutifs que les analyses exécutées avec soin signalent dans le plus grand nombre des eaux minérales.

Les études de M. Bouquet ont démontré que toutes les sources de Vichy déversaient du phosphate de soude [1]. En considérant les eaux de Vichy comme type, on peut donc dire que presque toutes, sinon la totalité des eaux bicarbonatées sodiques en renferment au moins des traces. Nous avons pu aussi doser les phosphates dans les eaux de Royat, Saint-Nectaire, de Chamalières et de quelques autres appartenant au massif central de la France.

Si on examine la constitution des eaux sulfurées, on ne voit pas généralement figurer de phosphates; néanmoins M. Filhol en a reconnu des traces dans les eaux de Bagnères-de-Luchon.

Quant aux eaux sulfatées et chlorurées, les phosphates ont

1. J. P. Bouquet. *Histoire chimique des eaux minérales et thermales de Vichy, Cusset, Vaisse, Hauterive et Saint-Yorre.* Paris, 1865.

été quelquefois décelés, mais le plus souvent en proportion très-minime.

### § III. — Phosphates dans l'eau de mer.

Pour les eaux des mers, soit que le phosphate de chaux ou le phosphate ammoniaco-magnésien dans l'eau des rivières, se soit déposé avant d'arriver à sa dernière destination, soit encore que les expérimentateurs n'aient pas dirigé leurs recherches de ce côté, toujours est-il que dans presque toutes les analyses de l'eau de mer on ne voit pas figurer de phosphates. Cependant MM. Mialhe et L. Figuier indiquent le phosphate de magnésie dans l'eau de la Manche prise au Havre. M. Ch. Th. Jackson, de Boston [1], l'a également trouvé dans l'eau des mers et à des profondeurs variables. Ce chimiste est arrivé à cet égard à un résultat qui mérite d'être signalé ici. Ainsi, l'eau prise à une profondeur de cent brasses et à la température de — 1° lui a offert des traces seulement d'acide phosphorique, tandis qu'avec de l'eau prise à 450 brasses et à une température de + 6°,6, un gramme de résidu salin a donné 0,06 de cet acide.

On suppose généralement que l'acide phosphorique est combiné dans les eaux de toute nature avec la chaux, et qu'il est tenu en dissolution à la faveur de l'acide carbonique libre, ou avec la soude, l'alumine, etc. : du moins c'est ainsi que les chimistes l'inscrivent dans leurs analyses. Mais il se peut aussi que cet acide ait formé dans les eaux contenant de l'ammoniaque, du phosphate ammoniaco-magnésien, sel qui a, on le sait, la plus grande tendance à se produire. M. Eug. Marchand assure avoir trouvé dans les dépôts vaseux qui existent au sein des mers des petits cristaux de ce sel double [2].

1. Ch. Th. Jackson. *Silliman's Journal.*
2. Eug. Marchand. *Des eaux potables.* (Mémoires de l'Académie de Médecine. Paris, 1855, t. XIX.)

# CHAPITRE XV

## ACIDE BORIQUE

La grande quantité d'acide borique que certaines eaux chaudes situées près des volcans ou des lagoni, entraînent à la surface du sol, permettait jusqu'à un certain point de supposer que cette substance pouvait entrer dans la composition des eaux minérales froides ou thermales.

Jusqu'à ces derniers temps, l'existence de l'acide borique dans les eaux naturelles avait plutôt été admise par voie d'induction que par la voie expérimentale; mais, depuis que Henri Rose a fait connaître la réaction de l'acide borique dissous dans l'acide chlorhydrique sur le papier de curcuma, quelques chimistes n'ont pas hésité à le signaler dans leurs analyses. D'autres au contraire ont subordonné sa présence à l'exactitude du procédé de Henri Rose : nous verrons plus loin la réserve de ces derniers être parfaitement fondée.

### § Ier. — Acide borique dans les eaux douces.

MM. Ernest Barruel et Eug. Marchand ont annoncé qu'ils avaient trouvé l'acide borique, le premier dans l'eau des puits de Paris, et le second dans les eaux de l'arrondissement de Fécamp. M. Eug. Marchand, se basant sur la concomitance du bore avec le silicium dans toutes les formations géologiques, suppose que l'acide borique doit se rencontrer dans toutes les eaux naturelles [1]. Les expériences que nous avons faites à cet égard, et en nous entourant des précautions que nous signalons ailleurs, nous autorisent cependant à dire que l'eau de la Seine ne renferme pas d'acide borique.

### § II. — Acide borique dans les eaux minérales.

L'acide borique a été reconnu par MM. Fresenius et Wil-

1. Eug. Marchand. *Des eaux potables.* (Mémoires de l'Académie de Médecine, 1855, t. XIX.)

denstein dans les eaux d'Aix-la-Chapelle et de Wiesbaden; par M. Oppermann dans l'eau de Sultzbach; par MM. Béchamp, Bach et Bouis, dans les eaux de Soultzmatt et d'Olette. MM. Bouquet et Filhol pensent aussi qu'il existe dans les eaux de Vichy, mais sous la réserve que le mode opératoire indiqué par Henri Rose est parfaitement exact.

### § III. — Acide borique dans l'eau de mer.

La recherche de l'acide borique dans l'eau des mers n'a été l'objet que d'un très-petit nombre d'expériences jusqu'à ce jour.

En 1860, M. Veatch [1] a fait connaître que l'eau de la mer de la côte de Californie était remarquablement riche en borate de soude dont il attribue l'origine aux sources minérales de l'état de Californie, et qui se déversent dans la mer.

M. Veatch aurait en outre constaté que la quantité d'acide borique décroissait à mesure qu'on avançait vers le nord, si bien qu'on n'en trouvait presque plus au delà de l'Orégon. Enfin ce phénomène ne parut pas s'étendre bien loin en mer, car on ne trouve déjà plus d'acide borique à trente ou quarante milles de San Francisco, et près des îles Sandwich.

## CHAPITRE XVI

### ARSENIC

L'*arsenic*, dit Robert Boyle, *peut aussi se rencontrer dans les eaux minérales, ce qui n'est pas étonnant, car ce corps existe abondamment dans l'intérieur de la terre, d'où jaillissent ces eaux* [2].

Cette hypothèse, sur laquelle plus d'un siècle et demi a passé sans qu'on s'en soit préoccupé autrement, a été confirmée par M. Tripier, alors pharmacien militaire à Alger.

En effet, dans le cours de l'année 1839, M. Tripier annonça

1. *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, 1863, t. XLIII, p. 251.
2. M. Hœfer. *Histoire de la chimie*, t. II, p. 179.

qu'il avait trouvé dans les dépôts de l'eau thermale de Hamman-mes-Koutin (Bains maudits), parmi des carbonates de chaux, de strontiane et de magnésie, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de manganèse et du fluorure de calcium, une petite quantité d'arsenic, qu'il suppose à l'état d'arséniate de chaux et de strontiane [1].

Peu de temps après, M. O. Henry entreprit, sur des échantillons d'eau minérale de cette provenance et sur des incrustations, ayant la même origine, plusieurs expériences dans le sens de celles de M. Tripier. Mais, soit que ce chimiste n'ait pas opéré de la même manière, toujours est-il qu'il ne put confirmer d'abord la découverte de M. Tripier.

L'attention des chimistes s'étant portée sur ce point, M. O. Henry, opérant en 1845 avec de nouveaux dépôts d'eau minérale d'Hamman-mes-Koutin, est revenu sur sa première assertion ; il a pleinement confirmé les résultats de son devancier, et il a considéré l'arsenic dans cette eau à l'état d'arséniate de chaux ou de baryte.

L'année suivante, M. Walchner, dans une réunion de naturalistes allemands à Brême, mit hors de doute les observations de M. Tripier, en ce qui concerne les eaux acidules ferrugineuses de la forêt Noire et du duché de Nassau (Ems, Wiesbaben, Schwalbach), et il posa en principe que toutes les ocres déposées par les eaux ferrugineuses pendant leur parcours sur le sol ou dans les réservoirs renfermaient non-seulement de l'arsenic mais encore du cuivre.

MM. Mialhe et L. Figuier [2], expérimentant sur les eaux de Wiesbaden, arrivèrent aux mêmes conclusions que M. Walchner.

A partir de ce moment tous les chimistes qui eurent l'occasion d'analyser des eaux minérales s'appliquèrent à la recherche de l'arsenic, et presque toujours les résultats qu'ils obtinrent ont été affirmatifs.

### § Ier. — Arsenic et ses composés dans les eaux douces.

A part l'eau douce de Villaines Saint-Aubin (Loiret), qui

1. Tripier. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1841, t. I, p. 340.
2. Mialhe et Figuier. *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, 1848, t. XIII, p. 401.

sort d'une couche d'argile et dans laquelle M. Poumarède a indiqué des traces d'arsenic, aucune autre analyse d'eau de rivière ou de source n'en fait mention. Cependant M. E. Marchand, généralisant la théorie de M. Walchner, croit que toutes les eaux potables peuvent renfermer de l'arsenic et du cuivre. « Mais, dit-il, si ces deux métaux existent dans les eaux potables, c'est en proportion tellement faible, que c'est à peine s'ils deviendront sensibles sur le résidu de la vaporisation d'un million de litres d'eau ; leur constatation directe devient bien difficile à effectuer. »

Il nous semble tout au moins prématuré d'affirmer que toutes les eaux douces contenant du fer renferment aussi de l'arsenic. La grande disposition qu'ont les acides de l'arsenic à produire avec l'oxyde de fer des composés insolubles, permet de dire que s'il est peu facile de reconnaître des traces de ce métalloïde dans un grand nombre de litres d'eau, on pourrait au moins le retrouver dans les concrétions : or, on sait qu'aucun chimiste ne l'a signalé dans ces dernières.

### § II. — Arsenic et ses composés dans les eaux minérales.

La plupart des analyses d'eaux minérales qui sont chargées notablement de fer, comprennent l'arsenic tantôt à l'état d'arsénite, tantôt à l'état d'arséniate de potasse ou de soude, tantôt enfin à l'état d'arséniate de chaux et de magnésie. Mais la théorie de M. Walchner, qui veut que toutes les eaux ferrugineuses soient arsenicales [1], n'a pas été trouvée exacte par MM. A Chevallier et Gobley [2]. Ainsi ces chimistes ont prouvé que certaines sources très-ferrugineuses, comme celles de Forges (Seine-Inférieure), étaient complétement privées d'arsenic. M. Filhol est arrivé, de son côté, à un résultat identique en ce qui concerne les sources ferrugineuses d'Aulet (Aude), et une autre source située dans le département du Tarn-et-Garonne : ce qui le conduit à admettre, contrairement à l'opinion de M. Walchner, que tous les terrains ferrugineux ne sont pas arsénicaux.

1. *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, 1847, t. XI, p. 246.
2. Chevallier et Gobley. *Recherches sur la présence de l'arsenic dans les eaux minérales* (Bulletin de l'Académie de Médecine, 1848).

En France, l'eau minérale la plus arsenicale que l'on connaisse jusqu'à ce jour appartient à la station de la Bourboule (Puy-de-Dôme).

Voici les résultats que nous avons obtenus avec l'eau des principales sources qui n'existent plus aujourd'hui sous ces noms [1].

| NOMS DES SOURCES. (eau : 1 litre.) | SULFURE D'ARSENIC. | ARSENIC MÉTALLIQUE. | Arséniate de soude anhydre. |
|---|---|---|---|
| Source du Bagnassou . . . | 0,01028 | 0,00621 | 0,01468 |
| — du Grand-Bain. . . | 0,00880 | 0,00535 | 0,01263 |
| — des Fièvres . . . . | 0,00500 | 0,00304 | 0,00717 |
| — de la Rotonde . . . | 0,00501 | 0,00305 | 0,00722 |

Un arséniate existe dans l'eau minérale de la Bourboule et non un arsénite, car si on traite directement l'eau minérale par l'hydrogène sulfuré sans addition d'acide sulfureux, on n'obtient pas de précipité de sulfite arsénieux.

Il existe en Afrique, dans la régence de Tunis, une source thermale, dite de Bou-Chater, encore plus arsenicale que celle de la Bourboule : ainsi, d'après une analyse exécutée au laboratoire de l'administration des mines, 1 litre de cette eau renfermerait 0gr,106 d'acide arsénique représenté par 0gr,1684 d'arséniates de potasse et de soude, sur un total de 0gr,9689 de sels, ce qui ferait plus d'un sixième de leur poids.

En même temps que nous allons parler de la forme sous laquelle l'arsenic existe dans les eaux minérales, nous allons dire quelques mots de son origine.

Peu de chimistes ont cherché à résoudre ces deux problèmes; seul, M. Blondeau, de Rodez, a avancé que l'arsenic de l'eau de Cransac était le produit de l'oxydation des pyrites qui subissent une combustion lente sous l'action des volcans situés dans cette partie de la France.

Il semble hors de doute que c'est partie aux pyrites martiales, partie à certains minéraux oxydés que les eaux qui les traversent doivent la petite proportion d'arsenic qu'elles con-

1. *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, 1862-1863, t. IX, p. 63.

tiennent. Une observation de M. Blondeau vient confirmer cette hypothèse : ainsi, il a trouvé que le sédiment de la fontaine du Par, à Chaudes-Aigues (Cantal), était une pyrite arsenicale composée de :

| | |
|---|---|
| Soufre. . . . . | 33,5 |
| Fer . . . . . | 41,0 |
| Arsenic . . . . . | 25,5 |
| | 100,0 |

Ce bisulfure de fer arsenical n'est pas, comme on pourrait le penser, le résultat d'une production particulière pendant le mouvement ascensionnel de l'eau, mais bien un véritable produit de déjection, car l'eau de Chaudes-Aigues, du moins la source du Par, contient à peine des traces de sulfure alcalin.

Si, comme le dit M. Filhol, tous les minéraux ferrugineux ne sont point arsenicaux, on ne peut nier aussi que sur beaucoup de points les minéralogistes ont reconnu la présence d'espèces minérales comme le mispickel, l'arsénio-sidérite, la sidéritine, dans lesquelles l'arsenic est combiné en quantité plus ou moins considérable. De son côté, M. Daubrée a signalé la présence de l'arsenic, et même de l'antimoine, dans les combustibles minéraux et dans les diverses roches qui constituent notre sol sur beaucoup de points. C'est donc ainsi que l'on peut expliquer la grande diffusion de l'arsenic dans les eaux minérales, et jusque dans les vapeurs qui s'en dégagent spontanément ou artificiellement.

Relativement à la forme sous laquelle ce métalloïde arrive à la surface du sol, on s'est livré à plusieurs hypothèses que nous allons faire connaître.

Dans l'origine, M. Tripier supposait, ainsi que nous l'avons déjà dit, que l'arsenic formait dans l'eau d'Hamman-mes-Koutin de l'arséniate de chaux et de strontiane. Plus tard on l'inscrivit sous le nom d'arséniate de fer, de soude et de chaux. Enfin, dans le doute, quelques chimistes se sont contentés de le signaler sous le nom d'arsenic.

Il est à supposer que dans la grande majorité des cas l'arsenic n'arrive pas au griffon des sources sous le même état que lorsqu'il est au contact de l'eau dans le sein de la terre. S'il a pour origine une pyrite, il subit de la part des divers agents et

du milieu dans lequel il se trouve des changements particuliers qui doivent le faire passer soit à l'état d'acide arsénieux, soit à l'état d'acide arsénique combiné aux alcalis. Mais au contact de l'air les éléments se modifient le plus ordinairement, d'où il résulte de l'arsénite ou de l'arséniate de fer qui imprègnent toujours les dépôts ocracés abandonnés sur le sol ou sur les parois des réservoirs.

M. Fresenius a cherché particulièrement à découvrir la forme sous laquelle l'arsenic se rencontrait dans l'une des sources de Wiesbaden [1]; voici pour cela les expériences qu'il a faites : 100 grammes de dépôt dissous dans l'acide chlorhydrique et soumis à l'hydrogène sulfuré ont donné, au bout de quelques heures, un dépôt jaune qu'on a lavé et qu'on a traité ensuite avec une lessive de soude caustique étendue. La dissolution, bouillie avec du nitrate de bismuth basique, puis filtrée et aiguisée d'acide nitrique, fut additionnée de nitrate d'argent; après avoir filtré, on a ajouté avec beaucoup de précaution de l'ammoniaque, et on a obtenu de nouveau un beau précipité d'arséniate d'argent.

M. Will, de son côté, a corroboré les résultats de M. Fresenius par l'expérience suivante : le produit du traitement de ce dépôt par une lessive de potasse fut neutralisé par l'acide chlorhydrique; puis, la liqueur additionnée de sulfate de magnésie, de sel ammoniac et d'ammoniaque, on obtint un précipité considérable d'arséniate ammoniaco-magnésien; le liquide surnageant ne se troubla ensuite ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le perchlorure d'or.

C'est également à l'état d'acide arsénique combiné avec la soude que Thenard a signalé l'arsenic dans les eaux du Mont-Dore, de Saint-Nectaire, de Royat et de la Bourboule (Puy-de-Dôme).

Les recherches de MM. Fresenius et Will seraient des plus concluantes si, au lieu d'opérer avec le dépôt naturel des eaux, ces savants avaient pris l'eau minérale elle-même; mais tout le monde sait que les arsénites, surtout à base métallique, se convertissent facilement en arséniates au contact de l'air et des corps avides d'oxygène. Tel est, par exemple, l'avis de

1. Fresenius. *Annales der chemie und pharmacie*, Band. LXXV, p. 172. *Annuaire de chimie de Millon et Reiset*. Paris, 1851, t. VII, p. 243.

M. Levol. Ce chimiste, répétant les expériences de MM. Fresenius et Will, est arrivé à un résultat qui lui fait supposer que l'acide arsénique est le produit de l'oxydation de l'acide arsénieux par le bioxyde de manganèse formé aux dépens de l'oxygène de l'air sur l'hydrate manganeux qui accompagne le plus souvent le fer. Ainsi, en mélangeant du sulfate manganeux avec de l'acide arsénieux et en leur faisant subir la série d'opérations indiquées par M. Will, M. Levol a pu obtenir de l'arséniate ammoniaco-magnésien insoluble : or, on n'ignore pas que l'acide arsénieux ne donne lieu à aucun précipité semblable. La question ne nous semble donc pas résolue, quant à présent.

En ce qui concerne les eaux sulfurées, les chimistes, parmi lesquels on remarque Thenard et M. Blondeau, pensent que l'arsenic y est à l'état de sulfure tenu en dissolution à la faveur des autres sulfures alcalins ou terreux ; M. Blondeau ajoute même des chlorures de potassium et de sodium, et du chlorhydrate d'ammoniaque, comme dans les eaux de Cransac.

MM. Viale et Latini [1] ont annoncé que le gaz qui se dégage des eaux minérales sulfurées de Tivoli contenaient une petite quantité d'hydrogène arsénié mêlé aux acides carbonique et sulfhydrique. Ces chimistes expliquent alors la présence simultanée de l'arsenic et du soufre dans les émanations gazeuses de la manière suivante : le soufre et l'arsenic existant presque toujours dans les profondeurs de la terre, il est très-probable qu'au contact de l'eau ils la décomposent en s'emparant tous deux de son hydrogène, et forment une sorte de gaz composé, que MM. Viale et Latini appellent *hydrogène sulfo-arsénié.*

L'arsenic ne paraît pas être aussi répandu dans les eaux minérales sulfurées que dans celles des autres classes : ainsi M. Filhol dit n'avoir pu le reconnaître avec certitude dans les eaux des Pyrénées.

Aucune analyse d'eau de mer ne mentionne l'arsenic; cependant M. Daubrée, guidé par la diffusion de ce métalloïde, l'indique comme pouvant faire partie de ce liquide.

1. Viale et Latini. *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, 1858, t. XXXIII, p. 174.

# CHAPITRE XVII

## POTASSE

L'existence de la potasse dans les eaux n'a été bien établie que lorsque l'analyse chimique fut parvenue à distinguer cet alcali de la soude.

On peut dire d'une manière générale que toutes les eaux naturelles renferment des sels de potasse; c'est qu'en effet ils font partie des terrains de toutes les formations.

### § Ier. — Sels de potasse dans les eaux douces.

Les auteurs ont inscrit le plus ordinairement les sels de potasse parmi les principes constituants des eaux douces; suivant M. Eug. Marchand, ils feraient partie des eaux atmosphériques. Mais il n'est pas rare de trouver des analyses d'eaux de puits et de rivières dans lesquels ils font complétement défaut : nous citerons comme exemple un grand nombre de puits du département de la Seine, les rivières de la Seine et de la Marne, dans les eaux desquelles Vauquelin et M. Bouchardat, MM. Boutron et O. Henry ne les mentionnent pas ou ne les mentionnent qu'à l'état de traces.

Les eaux des terrains modernes sont moins chargées de sels de potasse que les eaux des terrains granitiques : tel est le cas de l'eau d'Arcueil, dans laquelle M. Deville n'a pu constater que des traces de nitrate de potasse. Les eaux de puits sont généralement moins imprégnées de sels de potasse que les eaux courantes. Deux essais comparatifs nous ont montré que tandis qu'un litre d'eau de puits de Paris ne donnait qu'un précipité à peu près insignifiant de chlorure double de platine et de potassium, l'eau de la rivière de l'Allier, qui roule constamment sur un sol siliceux, traitée de la même manière, a indiqué une proportion de sel potassique équivalant à 0,0032 de potasse.

Chaque expérimentateur représente à sa manière la potasse dans les eaux douces; ainsi on la voit figurer tantôt à l'état de

carbonate et de sulfate, tantôt à l'état de chlorure, de nitrate et même de silicate. Il est évident que la nature du sol sur lequel les eaux coulent, et duquel elles sourdent apporte de grands changements et dans la proportion et dans le mode de combinaison de cet alcali.

### § II. — Sels de potasse dans les eaux minérales.

D'après Berthier [1], ce serait Puvis qui, analysant les eaux de Bourbon-Lancy, aurait constaté expérimentalement, et le premier, l'existence d'un sel de potasse dans les eaux minérales.

Généralement les eaux minérales sont plus riches en sels de potasse que les eaux douces, résultat qui s'explique facilement par la pression, la température élevée à laquelle elles sont soumises et surtout par la présence de certains principes agissant comme dissolvants. Elles en sont d'autant plus chargées qu'elles traversent un sol plus primitif, facile à désagréger sous l'influence d'une température élevée et de l'acide carbonique libre et combiné, et des autres principes salins. Au contact de l'acide carbonique, les roches granitiques sont insensiblement dissoutes, la silice mise en liberté entre en dissolution et les alcalis se dissolvent à l'état de bicarbonates.

Nous avons quelque lieu de croire que beaucoup d'analyses d'eaux minérales dans lesquelles la potasse ne figure qu'en proportion infinitésimale par rapport à la soude, ne sont pas l'expression exacte de la vérité. En suivant le mode opératoire que nous indiquons plus loin, nous avons trouvé toujours plus de cet alcali que nos devanciers. Il serait en effet très-extraordinaire que des eaux minérales, dont les silicates de potasse, de chaux et de magnésie sont souvent le point de départ, ne continssent pas une quantité notable de sels de potasse.

Comme pour les eaux douces, la manière de représenter la potasse en combinaison dans les eaux minérales varie avec chaque auteur. Généralement dans celles qui contiennent un excès d'acide carbonique, on l'inscrit à l'état de bicarbonate (Vichy, Royat, etc.); dans les eaux sulfatées, à l'état de sulfate

1. Berthier. *Annales de chimie et de physique*, 2e série, 1827, t. XXXV, p. 289.

(Cransac), et enfin dans les eaux chlorurées, bromo-iodurées et sulfurées, à l'état de chlorure, de bromure, d'iodure et de sulfure.

### § III. — Sels de potasse dans l'eau de mer.

On doit à Wollaston et ensuite à Vogel d'avoir signalé les premiers l'existence de sels de potasse dans l'eau des mers. Les auteurs ont cependant fait connaître plusieurs analyses dans lesquelles ces sels ne figurent pas. M. Usiglio a trouvé qu'un litre de l'eau de la Méditerranée en contenait plus d'un demi-gramme à l'état de chlorure de potassium.

Il y aurait intérêt à rechercher si, comme on l'a prétendu, les eaux des mers dans les parties les plus profondes sont absolument dépouillées de potasse, alcali que les plantes marines absorbent à la manière de l'iode.

## CHAPITRE XVIII

### SOUDE

La soude en combinaison avec les acides chlorhydrique et sulfurique est la première base alcaline découverte dans les eaux douces et les eaux minérales. On ne connaît pas, en effet, une seule eau naturelle qui ne contienne au moins des traces de ces sels ; d'autres fois elle en forme le principe essentiel et dominant

### § Ier. — Sels de soude dans les eaux douces.

Tous les chimistes ont signalé la présence de sels de soude dans les eaux atmosphériques, soit liquides, soit solides.

Comme pour les sels de potasse, les eaux douces de puits et de sources des terrains modernes sont moins riches en sels de soude que celles qui coulent sur le sol et sur un radier siliceux. Les analystes l'inscrivent soit en totalité, soit partiellement, à l'état de chlorure, de sulfate, de nitrate et de carbonate, et quelquefois de silicate.

### § II. — Sels de soude dans les eaux minérales.

Comme les sels de soude font partie de toutes les formations géologiques, il en résulte qu'on les retrouve dans toutes les eaux minérales. La proportion en est souvent si considérable, que l'on a pu diviser les eaux qui les possèdent ainsi en bicarbonatées, chlorurées, sulfatées, sulfurées sodiques.

Nous citerons seulement pour mémoire l'opinion de Black et de Longchamp, qui admettaient dans l'eau des Geysers de l'Islande et dans les eaux sulfurées des Pyrénées la soude à l'état caustique. Depuis longtemps déjà on a montré l'erreur dans laquelle ces observateurs étaient tombés.

L'origine des sels de soude dans ces différentes eaux est attribuée généralement aux silicates que l'eau en vapeur et les gaz souterrains décomposent en mettant de la silice en liberté et soluble, et en produisant des sels de soude également solubles. On sait en effet que les eaux les plus riches en bicarbonate de soude se trouvent principalement dans les terrains volcaniques ou sur la limite de ces terrains, et enfin dans les terrains primitifs.

### § III. — Sels de soude dans l'eau de mer.

C'est surtout dans l'eau de la mer que les sels de soude se retrouvent en plus grande abondance. Ainsi, 1 litre d'eau qui fournit un résidu salin s'élevant à 36 ou 38 grammes ne renferme pas moins de 15 à 16 grammes de soude considérée à l'état caustique. Toujours cette base est inscrite dans les eaux qui nous occupent à l'état de chlorure et de bromure.

L'origine du chlorure de sodium dans l'eau des mers ayant reçu déjà tout le développement désirable en parlant de la minéralisation, nous n'y reviendrons donc pas ici.

# CHAPITRE XIX

## CŒSIUM, RUBIDIUM ET THALLIUM

En 1860, MM. Kirchhoff et Bunsen, se livrant par l'analyse spectrale à l'examen de matières minérales d'origine diverse, découvrirent dans le résidu de l'eau mère de l'eau minérale de Dürckheim (Bavière) deux raies bleues remarquables, très-rapprochées l'une de l'autre, et situées entre les lettres F et G du spectre de Fraunhofer. MM. Kirchhoff et Bunsen [1] conclurent tout de suite à l'existence d'un corps simple nouveau, appartenant au groupe des métaux alcalins et auquel ils donnèrent le nom de *cæsium*, de *cæsius* (bleu) qui, dans l'antiquité, désignait la couleur bleue de la partie supérieure du firmament.

Quelques mois après, ces savants découvrirent encore par le même moyen et dans la même eau minérale un deuxième corps nouveau se caractérisant sur le spectre par deux raies rouges, brillantes, situées au-delà même de la raie brillante A de Fraunhofer, ou, si l'on veut, de la raie brillante K *a* qui lui correspond, raie qui est placée à l'extrémité de la partie rouge du spectre solaire. MM. Kirchhoff et Bunsen nommèrent ce corps simple *rubidium*, de *rubidus*, rouge foncé.

Les expériences entreprises depuis par les chimistes qui se sont plus spécialement livrés à l'analyse spectrale, ont fait reconnaître le cæsium et le rubidium dans un grand nombre de matières de toute nature, et ont conquis à ces métaux dans les eaux minérales, un véritable droit de cité presque à l'égal des métaux alcalins.

La quantité de sels de cæsium et de rubidium qui existe dans les eaux minérales est toujours excessivement minime : d'après M. Yorke, l'eaut hermale de Wheal-Clifford contiendrait, par gallon, 0 grain, 12 soit 1,71 pour 1 million de parties d'eau, de chlorure de cœsium, ce qui représente 10 fois la quantité de ce sel trouvée par M. Bunsen dans l'eau de Dürckheim.

1. G. Kirchhoff et R. Bunsen. *Analyse chimique fondée sur les observations du spectre.* (Annales de chimie et de physique, 3e série, 1862, t. LXIV, p. 257.)

Quoi qu'il en soit, le chlorure de cœsium serait en quelque sorte l'apanage des eaux minérales chlorurées sodiques ainsi que M. Bunsen l'a indiqué dans le tableau suivant :

| 1000 parties | Chlor. de Cœsium. | Chlor. de rubidium. |
|---|---|---|
| Source de Dürckheim . . . . . | 0,00017 | 0,00021 |
| Eaux mères de Dürckheim . . . . . | 0,03 | 0,04 |
| Source Ungemach, à Bade . . . . . | traces | 0,013 |
| Source de Bourbonne (M. Grandeau). | 0,032 | 0,019 |

M. Bunsen a constaté que les eaux minérales bicarbonatées sodiques étaient généralement privées de ces sels, du moins d'après le nombre d'analyses qu'il a exécutées. D'autre part, si on s'en tient à la composition des eaux dont nous venons de signaler les noms et l'origine, le cœsium serait moins abondant dans les eaux chlorurées sodiques que le rubidium

L'année même après la découverte par l'analyse spectrale du cœsium et du rubidium, un chimiste anglais M. W. Crookes remarqua que certains résidus à base de soufre produisaient au spectroscope une raie verte que les observations de MM. Kirchkoff et Bunsen n'avaient pas signalée. M. Crookes en tira tout de suite la conséquence que cette réaction était due à un corps nouveau de la famille du soufre, auquel il donna le nom de thallium.

Dans le même temps que M. Crookes s'occupait de ce sujet, M. Lamy arrivait au même résultat mais avec plus de certitude, car ce chimiste reconnut tout de suite que le thallium était un métal véritable dont les propriétés se confondaient avec celles du plomb, et en effet les recherches auxquelles le thallium a donné lieu jusqu'à ce jour montrent qu'il fournit en quelque sorte le trait d'union entre les métaux alcalino-terreux et les métaux du groupe du plomb.

Le thallium paraît posséder dans la nature la même diffusion que celle du cœsium et du rubidium, c'est assez dire que les eaux minérales peuvent en être imprégnées. Ainsi M. Boettger l'a trouvé dans les eaux mères des salines de Nauheim et dans les sels d'Orb appartenant tous les deux aux eaux très-fortement chlorurées sodiques. Tout porte à supposer que l'eau de mer en contient des quantités appréciables.

# CHAPITRE XX

## AMMONIAQUE

### § Ier. — Sels d'ammoniaque dans les eaux douces.

S'il est une substance qui doive se rencontrer dans presque toutes les eaux douces, c'est bien à coup sûr l'ammoniaque.

Répandue en certaine quantité dans l'air atmosphérique, surtout dans le voisinage des villes, et formée incessamment par la décomposition des matières animales et végétales, cette base, par sa grande solubilité dans l'eau et la facilité avec laquelle elle produit des combinaisons salines solubles, se trouve non-seulement dans les eaux douces de puits et de rivière, mais encore dans les brouillards, la rosée, le givre, la neige et l'eau de pluie.

La quantité d'ammoniaque contenue dans l'atmosphère varie suivant les localités, et suivant le jour ou la nuit. Pendant le jour elle s'accumule dans l'air d'où elle est précipitée sur le sol par la rosée, au lever du soleil. M. Fresenius a établi que l'air renfermait en moyenne 0,133 d'ammoniaque pour 1,000,000 de parties d'eau. On comprend donc que les eaux atmosphériques ne puissent en être saturées d'une proportion identique partout.

Dans l'eau de pluie la quantité varie suivant le moment de l'orage : M. Boussingault est arrivé, à cet égard, aux résultats suivants :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 à 30 | millimètres | d'eau | renferment | par litre | 0mg,41 | d'ammoniaque. |
| 15 à 20 | — | — | — | — | 0, 40 | — |
| 10 à 15 | — | — | — | — | 0, 45 | — |
| 5 à 10 | — | — | — | — | 0, 45 | — |
| 1 à 5 | — | — | — | — | 0, 70 | — |
| 0,5 à 1 | — | — | — | — | 0, 21 | — |
| 0 à 0,5 | — | — | — | — | 0, 11 | — |

M. Bineau, analysant l'eau de pluie recueillie sur l'udomètre de l'Observatoire de Lyon, n'a pas trouvé une quantité d'ammoniaque aussi considérable que M. Boussingault; mais, de

plus que ce savant, M. Bineau a montré l'influence que les saisons apportent à la précipitation de l'ammoniaque atmosphérique.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| En hiver 1 litre d'eau de pluie a donné | | | 16mg,3 | d'ammoniaque. |
| Au printemps | — | — | 12, 1 | — |
| En été | — | — | 3, 1 | — |
| En automne | — | — | 4, 0 | — |

Il résulte de ces observations que c'est dans les moments où l'eau est à une basse température que l'ammoniaque se rencontre en plus grande quantité dans l'atmosphère. Dans l'été, l'air, plus fréquemment balayé par les eaux pluviales, doit nécessairement contenir moins d'ammoniaque.

M. Bobierre, de son côté, est arrivé à des résultats non moins intéressants, en opérant avec des eaux pluviales recueillies sur deux points d'altitude différents de la ville de Nantes.

| UDOMÈTRE DE L'ÉCLUSE. (altitude : 7 mètres.) | | UDOMÈTRE DE L'OBSERVATOIRE (altitude : 47 mètres.) | |
|---|---|---|---|
| AMMONIAQUE PAR MÈTRE CUBE. (moyenne.) | | AMMONIAQUE PAR MÈTRE CUBE. (moyenne.) | |
| Hiver | 7 gr,072 | Hiver | 3,915 |
| Printemps | 5, 097 | Printemps | 1,603 |
| Été | 3, 441 | Été | 0,653 |
| Automne | 8, 144 | Automne | 1,819 |

Au point de vue de l'hygiène, comme pour l'agriculture, tous ces faits ne doivent pas être perdus de vue, parce qu'ils fournissent des renseignements précieux sur la composition de l'air ambiant suivant son contact avec le sol, et suivant les saisons. A ne considérer que les résultats obtenus par M. Bobierre, on tire cette conséquence que, dans l'atmosphère, l'ammoniaque diminue très-sensiblement à mesure que l'altitude augmente, et en outre que cet alcali y existe en quantité très-variable.

Mais si cet alcali fait toujours partie de l'eau, sa proportion ne peut jamais être constante, ainsi que nous l'avons dit en commençant : une foule de causes concourent à ce qu'il en soit autrement. Parmi celles-ci, M. Bineau signale d'une ma-

nière particulière « la rapidité et l'intensité avec lesquelles descendent les eaux qui traversent l'atmosphère. Quand elles tombent lentement, à petites gouttes, il est évident qu'elles ont mieux le temps de rencontrer et d'entraîner les composés ammoniacaux aériens [1]. »

L'eau de pluie, d'après M. Boussingault, serait plus riche en ammoniaque que les eaux courantes, et y serait à l'état de carbonate et de nitrate.

Ce chimiste suppose qu'à la manière des iodures et des chlorures alcalins, le nitrate d'ammoniaque existe en suspension dans l'atmosphère, mélangé à l'état de poussière avec d'autres substances, et se dissout par l'eau liquide ou gazeuse pour se précipiter sur le sol, où il se décompose lorsqu'il est en contact avec des carbonates calcaires.

Il reste encore à démontrer si l'ammoniaque n'est pas également combinée aux acides chlorhydrique et sulfurique dont on a signalé l'existence dans l'eau de neige.

L'ammoniaque de l'eau des rivières a été signalée pour la première fois par Dabit et Ducommun, pharmaciens à Nantes. Ils sont également les premiers qui aient soupçonné cette base dans les eaux minérales.

L'ammoniaque des eaux courantes a encore été dosée par M. Boussingault, qui a obtenu les chiffres suivants :

| LIEUX DE PUISEMENT. | Ammoniaque dans un litre d'eau. |
|---|---|
| Avril. Seine, pont d'Austerlitz | 0mg,12 |
| — — pont de la Concorde, même moment | 0, 16 |
| Mai. Ourcq, bassin de la Villette | 0, 13 |
| Avril. Bièvre, pont aux Tripes | 2, 61 |
| — — Rhin, près Lauterbourg | 0, 19 |
| — — la Lauter, à Lauterbourg | 0, 37 |

Ainsi qu'on peut le voir, la proportion de cette base est extrêmement variable dans les eaux de rivière. Pour la Seine, ce résultat n'a rien de surprenant : tout le monde sait qu'en amont cette rivière est moins chargée de principes salins qu'en aval, parce qu'alors elle n'a pas encore reçu les égouts de Paris.

L'eau de puits qui résulte très-souvent des infiltrations

1. Bineau. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLII, p. 444.

d'eaux pluviales et ménagères ne contient pas davantage une quantité invariable d'ammoniaque, ainsi que le montrent les recherches de M. Boussingault.

| | LIEUX DE PUISEMENT. | Ammoniaque dans un litre d'eau. |
|---|---|---|
| Avril. | Eau d'un puits près l'hôtel de ville de Paris. . . . . | 34mg,35 |
| — | Eau du puits artésien de Grenelle . . . . . | 0, 23 |
| — | Eau d'une source d'Andilly, près Montmorency, très-calcaire | 0, 00 |
| — | Eau d'un puits de la rue de la Tabletterie, à Paris . . . . | 0, 10 |
| — | Eau d'Arcueil, prise à Paris . . . . . | 8, .07 |

Il résulte donc de ces analyses que dans toutes les eaux douces l'ammoniaque varie en quantité, selon les localités et selon les saisons. Il est bien évident que près des habitations et sous l'influence d'une certaine température et des rayons solaires, les matières organiques se décomposent plus facilement et plus rapidement que loin des centres de population et pendant l'hiver. M. O. Henry a pu ainsi découvrir une quantité très-grande d'ammoniaque dans l'eau d'un puits situé rue Vendôme, à Paris, et M. Chevreul avait déjà remarqué que, pendant l'été, la Seine charriait plus de carbonate d'ammoniaque que dans l'hiver.

Suivant M. Boussingault, la proportion d'ammoniaque trouvée dans les eaux qu'il a examinées serait en moyenne :

| | | |
|---|---|---|
| Dans les eaux | pluviales . . . . . | 0 gr,00000072 |
| — | de rivières . . . . . | 0, 00000018 |
| — | de sources . . . . . | 0, 00000009 |

M. Horsford est le seul qui ait songé à doser l'ammoniaque dans l'eau solide. Suivant ce chimiste la glace des glaciers du mont Blanc renfermerait 1 millionième d'ammoniaque environ.

### § II. — Sels d'ammoniaque dans les eaux minérales.

L'existence de l'ammoniaque, ou mieux des sels ammoniacaux, a été moins souvent constatée dans les eaux minérales froides et chaudes que dans les eaux douces. Dans celles appartenant aux carbonatées acidules, on admet généralement que cette base y est à l'état de bicarbonate (eau de Coëze, Savoie).

Dans les eaux sulfatées, quelques chimistes l'ont représentée à l'état de sulfate double ou alun (eau d'Auteuil, près Paris). Quant aux eaux chlorurées et sulfurées, les analystes en disent peu de chose. M. Fresenius la considère dans l'eau de Wiesbaden, et M. Laué dans l'eau de Willdegg (Suisse), à l'état de chlorure d'ammonium.

D'après M. Bouis, la présence de l'ammoniaque dans les eaux minérales dépend de la constitution géologique du sol d'où elles sourdent. Ainsi, les eaux qui sortent directement des terrains granitiques en sont totalement dépourvues, tandis que celles qui n'ont pas pris naissance directement dans le granit, ou bien qui traversent des terrains modernes, en renferment depuis $0^{mg},53$ jusqu'à $11^{mg},96$ par litre. Voici du reste le résultat des recherches de ce chimiste :

| NOMS DES LOCALITÉS DES SOURCES. | AMMONIAQUE par litre. | NATURE des terrains. |
|---|---|---|
| Olette | $0^{mg},00$ | Terrain granitique. |
| Amélie les Bains | 0, 00 | Idem. |
| La Preste | 0, 00 | Idem. |
| Vernet | 0, 00 | Idem. |
| Cautereis (la Raillière) | 0, 00 | Idem. |
| Barèges | 0, 00 | Idem. |
| Eaux-Bonnes | 0, 58 | Peu éloigné des ophytes, près des couches de sel gemme et de gypse. |
| Labassère | 0, 58 | Terrain schisteux de transition. |
| Challes (en Savoie) | 4, 25 | Terrain tertiaire gypseux. |
| Enghien | 5, 06 | Idem. |
| Les Thernes | 11, 96 | Idem. |

M. Boussingault a trouvé seulement 2 milligrammes d'ammoniaque dans un litre d'eau d'Enghien, nombre qui s'éloigne beaucoup de celui de M. Bouis ; et MM. Leconte et de Puisaye disent n'en avoir pas trouvé de traces.

D'après M. Hermann, toutes les eaux minérales chargées d'acide crénique, et qui jaillissent des terrains tourbeux, contiendraient de l'ammoniaque.

S'il est vrai que certaines eaux minérales peuvent ne pas contenir d'ammoniaque lorsqu'on les prend au griffon, il est

probable aussi qu'après un temps plus ou moins prolongé au contact de l'air, et surtout lorsqu'elles contiennent en dissolution ou en suspension une grande quantité de matière organique (glairine, etc.), toutes doivent en renfermer des quantités sinon toujours appréciables à l'analyse, du moins très-réelles : personne n'ignore que le propre des matières organiques constituées par l'albumine végétale ou substances analogues est de se décomposer insensiblement en produits ammoniacaux solubles dans l'eau, et de la même manière que les matières animales.

Une autre cause peut encore fournir de l'ammoniaque aux eaux minérales, c'est le voisinage des volcans. Tout le monde sait que parmi les produits répandus sur le sol par les émanations volcaniques, on retrouve presque toujours des sels ammoniacaux, entre autres le sulfate. Une source d'eau minérale placée dans cette condition a donc quelque chance de contenir un composé ammoniacal.

### § III. — Sels d'ammoniaque dans l'eau de mer.

Les mers, récipients naturels de toutes les eaux douces et des eaux minérales, dans lesquelles végètent une foule d'animaux et de végétaux, et enfin balayées constamment par les vents, renferment toujours des sels d'ammoniaque. D'après MM. Viale et Latini, les brouillards connus dans la campagne de Rome sous le nom de brouillards marins (*nebbie marine*), dont l'odeur est si infecte, et qui ont une si pernicieuse influence sur les animaux et les végétaux, contiendraient des sels ammoniacaux en grande quantité.

Cependant, à part MM. Eug. Marchand, Mialhe, L. Figuier et Boussingault, très-peu de chimistes se sont appliqués, non-seulement à la recherche de cet alcali, mais encore à le doser. M. Eug. Marchand suppose que dans l'eau de la mer l'ammoniaque est combinée au phosphate de magnésie ; il appuie son opinion sur ce qu'il a trouvé dans le dépôt vaseux de la mer, à Fécamp, des petits cristaux prismatiques, visibles seulement au microscope, qui consistent, d'après l'analyse qu'il en a faite, en phosphate ammoniaco-magnésien.

Si ce résultat venait à se confirmer, on serait en droit de se

demander si ce sel ne ferait pas également partie des eaux douces et des eaux minérales dans lesquelles se rencontrent et l'acide phosphorique et la magnésie. C'est là une hypothèse parfaitement conciliable avec les faits, ainsi que nous l'avons dit en parlant des phosphates.

# CHAPITRE XXI

## LITHINE

Le premier chimiste qui ait mentionné la lithine comme faisant partie des eaux est Berzelius.

L'illustre savant, en faisant l'analyse des eaux de Carlsbad, avait remarqué qu'en mêlant une certaine quantité du résidu salin de cette eau minérale, avec une solution de phosphate d'ammoniaque basique, il se produisait, pendant l'ébullition, un précipité cristallin qu'il prit d'abord pour du phosphate de lithine, mais un examen ultérieur lui démontra que le dépôt était un mélange de carbonate de magnésie. Cependant Berzelius ne tarda pas à reprendre ce sujet, et dans le courant de l'année 1824 il annonça d'une manière formelle que la lithine, découverte alors depuis une dizaine d'années dans son laboratoire par Arfwedson, existait dans l'eau de Carlsbad dans la proportion de 1 ½ partie pour 1000 grammes d'eau. L'analyse spectrale est venue démontrer, depuis cette époque, l'extrême diffusion de la lithine dans la nature et, partant, dans les eaux.

### § Ier. — Sels de lithine dans les eaux douces.

Placée par ses propriétés physiques et chimiques entre les alcalis fixes (potasse de soude), et les terres alcalines (chaux et magnésie), la lithine, suivant quelques auteurs, serait très-répandue dans les terrains de toutes les formations géologiques; il n'est donc pas étonnant d'après cela que M. Eug. Marchand ait pu annoncer que l'eau des puits de Fécamp, et des eaux des sources et des rivières qui se versent dans la mer, ou dans d'autres rivières, contenaient toujours de la lithine que ce chimiste présente à l'état de chlorure, mais à dose infinitésimale.

### § II. — Sels de lithine dans les eaux minérales.

Dans les eaux minérales, au contraire, l'existence de sels de lithine a été plus souvent signalée que dans les eaux douces. Pour ne citer que quelques exemples, nous dirons qu'en France, MM. Legrip et O. Henry l'ont retrouvée, il y a longtemps déjà, dans les eaux minérales d'Évaux (Creuse); en Suisse on avait également indiqué la présence d'un sel de lithine dans l'eau minérale de Weissenburg (canton de Berne).

La dose de sel de lithine que les eaux minérales contiennent est en général peu considérable, par rapport aux autres principes minéralisateurs. Nous devons cependant en excepter la source de *Mur-quelle* à Bade qui, d'après M. Bunsen, ne contient pas moins de $0^{gr},2952$ de chlorure de lithium pour 1000 parties d'eau, et la source thermale de Wheal-Clifford (Angleterre) qui a donné $0^{gr},2819$ de chlorure de lithium par litre à M. Miller.

### § III. — Sels de lithine dans l'eau de mer.

La lithine a été signalée pour la première fois dans l'eau de mer par M. Liebig, à l'occasion d'une analyse de l'eau mère de la saline d'Unna. Depuis, d'autres chimistes sont arrivés à ce même résultat avec les eaux mères des Salants.

MM. Kirckhoff et Bunsen ont facilement reconnu le lithium au moyen du spectroscope, dans l'eau de mer recueillie dans l'Océan, et dans les fucus repoussés par le Gulf stream sur les côtes d'Écosse.

On peut donc affirmer aujourd'hui que les sels de lithium font partie constituante des sels de la mer. M. Grandeau a également trouvé par le même moyen la lithine dans l'eau de l'Océan Atlantique recueillie dans des parages très-éloignés les uns des autres, ainsi que dans l'eau de la mer Morte.

# CHAPITRE XXII

## STRONTIANE

Avant le travail de Berzelius sur les eaux minérales de Carlsbad, aucun chimiste n'avait soupçonné l'existence de la strontiane dans les eaux naturelles, mais un grand nombre d'analyses sont venues montrer depuis que cette substance était encore assez répandue dans certaines eaux minérales, et le spectroscope s'est chargé du soin de contrôler une partie de ces résultats.

### § Ier. — Sels de strontiane dans les eaux douces.

Ces sels paraissent propres aux eaux douces, les plus chargées de sels de chaux : ainsi MM. Boutron et O. Henry en ont signalé l'existence dans les eaux de Belleville, de Ménilmontant et de Crépy, près Meaux, à l'état de sulfate, mais en quantité impondérable [1].

### § II. — Sels de strontiane dans les eaux minérales.

Ces sels ont été plus souvent reconnus dans les eaux minérales que dans les eaux douces. Nous citerons comme exemple toutes les sources de Vichy, de Cusset, etc., qui renferment, selon M. Bouquet, du bicarbonate de strontiane en proportion à peu près identique (0,003 à 0,005 pour 1 litre d'eau) : beaucoup de sources plutoniques de l'Auvergne nous en ont offert des quantités appréciables à la balance.

Dans les analyses de beaucoup d'eaux minérales de la Bohême, comme celles de Tœplitz, Carlsbad, Marienbad, Franzensbad notablement sursaturées de gaz carbonique, la strontiane a été représentée par les auteurs à l'état de bicarbonate. Il en est de même des eaux minérales d'Aix-la-Chapelle, suivant les recherches de M. Liebig.

1. Boutron et O. Henry. *Analyse chimique des eaux qui alimentent les fontaines publiques de Paris*, 1848.

Cependant le sulfate de strontiane est encore assez soluble dans l'eau ($\frac{1}{3000}$ à $\frac{1}{4000}$) pour faire supposer qu'une partie de cet oxyde est naturellement combinée avec l'acide sulfurique.

Il est probable que lorsqu'on aura mieux étudié la composition des dépôts spontanés des eaux minérales, on arrivera à découvrir la strontiane dans un plus grand nombre de sources. En effet, les combinaisons insolubles qu'elle forme avec l'acide sulfurique et l'acide carbonique la placent dans des conditions bien meilleures pour sa séparation des autres matières dans lesquelles elle est engagée. Nous rappellerons, en passant, que c'est seulement avec les dépôts naturels des eaux d'Aix-la-Chapelle que M. Liebig est arrivé à la découvrir. Dans la plupart des incrustations de l'Auvergne, on retrouve parmi le carbonate de chaux qui en forme le sel dominant, une petite quantité de sulfate de strontiane.

### § III. — Sels de strontiane dans l'eau de mer.

Avant la découverte de l'analyse spectrale on ne voyait jamais figurer les sels de strontiane dans les analyses de l'eau de mer ; et cependant si on considère que les matières minérales, comme les calcaires neptuniens qui renferment cette terre alcaline, sont encore assez répandus dans la nature, on en conclut aisément à son existence dans les océans, seulement la quantité en est tellement minime qu'elle échappe le plus souvent à nos moyens ordinaires d'investigations.

Ce qui vient à l'appui de cette observation, c'est que M. Grandeau a pu constater, par le spectroscope, la présence d'une très-petite quantité de sel de strontiane dans l'eau de la mer Morte, des sels gemmes, des eaux mères des salines et des marais salants [1].

## CHAPITRE XXIII

### BARYTE

Jusqu'à ce jour, les sels de baryte n'ont été signalés que dans un très-petit nombre d'eaux exclusivement minérales. Telles

1. Grandeau. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1863, t. LXVII, p. 155.

sont celles de Luxeuil et du Kockbrunen, à Wiesbaden. Dans cette dernière, M. Fresenius a reconnu également la strontiane.

La proportion de sels de baryte dissoute dans ces eaux est extrêmement minime : ainsi, c'est seulement en opérant avec les dépôts naturels, que Braconnot et M. Frenesius ont pu conclure à leur existence. Tout porte à croire que, comme la strontiane, la baryte est dissoute, dans les sources à l'état de bicarbonate et à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Nous expliquons ainsi la quantité relativement considérable de baryte qui existe dans deux sources minérales froides de Varennes (Canada) : d'après M. St. Hunt, l'une de ces sources ne contiendrait pas moins de 0,012 et la seconde de 0,033 de carbonate de baryte par titre. Mais le peu de fixité du bicarbonate de baryte fait que l'eau la précipite sous la forme de carbonate neutre insoluble et mieux encore de sulfate, par suite des réactions spéciales qui se sont passées entre les divers principes constitutifs, et c'est alors qu'elle apparaît dans les dépôts naturels.

## CHAPITRE XXIV

### CHAUX

La chaux est encore l'une des parties constituantes et constantes des eaux douces et des eaux minérales. On citerait difficilement une eau naturelle, même celle qui s'épanche à l'état de pluie de l'atmosphère, qui n'en contienne pas au moins des traces. Elle est aussi l'une des substances les plus anciennement connues dans les eaux de toute nature. Formant en effet la base de la croûte solide de notre globe, on comprend facilement que cette base doive se rencontrer dans toutes les eaux avec lesquelles elle est journellement en contact, et que sa proportion doit être d'autant plus considérable que celles-ci ont traversé un sol plus calcaire. C'est ce que l'analyse constate d'une manière évidente.

#### § Ier. — Sels de chaux dans les eaux douces.

Les eaux pluviales, surtout dans le premier moment d'un orage, sont, comme nous l'avons dit, plus riches en sels de

chaux qu'à la fin. Elles les doivent aux particules que les vents soulèvent du sol et disséminent dans l'espace.

Dans les eaux douces de puits, de sources et courantes, les sels de chaux forment la majeure partie des principes fixes. On peut cependant citer quelques eaux dans lesquelles ces composés se trouvent en proportion moindre que celle des autres sels. Telle est l'eau du puits de Grenelle, qui, d'après MM. Boutron et O. Henry, ne renferme pas plus de 0,0292 de bicarbonate de chaux, tandis que la potasse en est l'élément dominant.

Dans les eaux douces, en général, la chaux existe en combinaison tantôt avec l'acide sulfurique, tantôt avec l'acide carbonique. Quelques analystes la représentent aussi en combinaison avec les acides nitrique, phosphorique, chlorhydrique, fluorhydrique et silicique; mais le sulfate et le bicarbonate de chaux sont, à n'en pas douter, les sels qui dominent.

Une eau douce peut-elle renfermer et du sulfate de chaux et un bicarbonate alcalin, de potasse ou de soude? Beaucoup de chimistes répondent par l'affirmative. Ainsi, d'après M. Eug. Marchand, deux dissolutions de sulfate de chaux et de bicarbonate de potasse en excès ne donnent lieu à aucun précipité. Ce qui démontre bien que dans cette circonstance le sulfate calcaire s'est dissous sans décomposition, c'est que si on traite le mélange par l'alcool, on en précipite le sulfate de chaux. La réaction n'a lieu que si on remplace le sulfate de chaux par du sulfate de soude et le bicarbonate de potasse par du bicarbonate de chaux. Dans ce cas, il se produit du sulfate de chaux qui se dépose et du bicarbonate de soude qui reste en solution.

Quoi qu'il en soit, la présence simultanée du sulfate de chaux et d'un bicarbonate alcalin dans une eau est un fait qui, quoique encore à l'état d'hypothèse, présente cependant beaucoup de vraisemblance. D'une autre part, s'il n'est pas facile d'apprécier par l'analyse la part qui revient à l'acide sulfurique ou à l'acide carbonique, on ne peut nier que dans un grand nombre d'eaux douces la proportion de l'un de ces sels soit souvent supérieure à l'autre. Aussi pourrait-on diviser parfaitement les eaux douces de puits et de sources, en eaux sulfatées calciques, et en eaux bicarbonatées calciques.

Les eaux sulfatées calciques, désignées déjà sous les noms de séléniteuses et gypseuses, proviennent, comme on sait, des

puits et des sources creusés dans les terrains de sédiment supérieurs. Ce sont de toutes les plus riches en chaux : nous citerons comme exemple celles de Belleville et de Ménilmontant, dans lesquelles MM. Boutron et O. Henry n'ont pas trouvé moins de 1 gramme et plus de sulfate de chaux pour 1 litre, alors que les eaux de rivière n'en contiennent pas plus de 2 à 5 centigrammes pour la même quantité de liquide. Malgré cela, les eaux les plus chargées de sulfate de chaux n'en sont pas exactement saturées, puisque, à la température ordinaire comme à 100 degrés, 1 litre d'eau peut dissoudre 3 grammes de ce sel.

Les eaux douces bicarbonatées calciques empruntent, comme les eaux sulfatées, leurs principes fixes aux couches des terrains qu'elles traversent, c'est-à-dire aux terrains crayeux et marneux ; mais souvent elles contiennent une proportion équivalente ou à peu près de sulfate de chaux, témoin celles d'Arcueil.

Si des eaux de puits et de sources nous passons aux eaux courantes, nous trouvons encore des quantités notables de sels de chaux, mais moindres que dans les précédentes. Et d'abord, dans les eaux de cette nature, la chaux est-elle à l'état de carbonate neutre ou de bicarbonate ? Il y a une trentaine d'années, la chaux était représentée à l'état de carbonate neutre. Dupasquier est le premier qui ait émis l'opinion que cette base devait être calculée à l'état de bicarbonate très-soluble dans l'eau, et maintenu tel à la faveur de l'acide carbonique en excès : depuis cette époque tous les chimistes n'ont fait qu'adopter cette manière de voir.

Dans les eaux douces courantes, les sels de chaux proviennent du sol sur lequel elles ont coulé ; plus le terrain est calcaire et facile à désagréger, plus les eaux sont riches en sels de chaux, et cela de la manière suivante : l'acide carbonique de l'air ambiant se dissolvant dans l'eau, ne tarde pas, au contact du carbonate de chaux insoluble et fourni par le sol, à former du bicarbonate qui se dissout d'autant plus facilement que la proportion du gaz est plus grande. Les eaux de sources et les eaux atmosphériques, détrempant le sol, arrivent dans les ruisseaux tout à fait troubles ; là, elles abandonnent une partie de la terre qu'elles tiennent en suspension, pendant qu'une cer-

taine portion de carbonate neutre de chaux se convertit en bicarbonate, et qu'elles dissolvent du sulfate de chaux. Mais ces sels, et surtout le premier, ne tardent pas à subir d'autres transformations et à diminuer de proportion : ainsi, lorsque les eaux qui en sont très-chargées arrivent dans les rivières et les fleuves, et qu'au lieu de la terre meuble ou d'un fond d'argile elles roulent sur un lit de sable, une petite portion de bicarbonate de chaux se décompose. Les expériences de Dupasquier et de MM. Boutron et O. Henry ont parfaitement démontré que sous l'influence d'une agitation continuelle, et du choc répété que l'eau subit dans les rivières, le bicarbonate calcaire se décomposait en acide carbonique et en carbonate neutre.

Il en résulte que, assez forte dans l'eau des ruisseaux, la proportion du bicarbonate de chaux diminue dans l'eau des rivières et encore davantage dans les fleuves, ou, en d'autres termes, que plus une eau douce parcourt un espace étendu de terrain, moins elle contient de bicarbonate de chaux. L'expérience est venue, du reste, confirmer cette théorie. Ainsi, MM. Girardin et Preisser, analysant l'eau de la Seine prise à Paris et l'eau de la même rivière prise à Rouen, ont trouvé dans la première 0,1907 de principes fixes, et dans la seconde 1,1638. D'après ces chimistes, la différence a surtout porté sur le carbonate calcaire. Une notable partie de ce dernier sel s'était donc précipitée pendant le trajet de l'eau.

L'eau des sources d'Arcueil a encore donné à MM. Boutron et O. Henry des résultats dignes d'intérêt. Ainsi, l'eau prise à Rungis a fourni à l'analyse 0,380 de bicarbonate de chaux, et celle prise à sa destination, c'est-à-dire à l'Observatoire, n'en a plus indiqué que 0,218, soit près de la moitié en moins pour la même quantité de liquide.

Ceci explique suffisamment pourquoi les eaux des sources sont généralement moins bonnes que celles des rivières. En se décomposant ainsi, l'eau se purifie et subit une véritable analyse dont le résultat varie suivant qu'on l'examine près ou loin de son lieu d'origine. L'étude attentive des concrétions produites par ces eaux, dans les tuyaux de conduite, rend bien compte de ce qui se passe dans cette circonstance. Ces substances, qui sont peu apparentes dans l'endroit même où l'eau se dirige dans les canaux, augmentent insensiblement et finis-

sent par diminuer. Ces concrétions, formées de couches successives et assez épaisses pour qu'on puisse les distinguer à l'œil nu, représentent les perturbations que l'eau a subies. Ainsi, si l'eau est parfaitement limpide, les dépôts ont une teinte à peu près uniforme; mais que par une cause ou par une autre elle vienne à se troubler, ils possèdent alors des teintes tout à fait en rapport avec l'impureté de l'eau elle-même.

### § II. — Sels de chaux dans les eaux minérales.

Les sels calciques faisant toujours partie, ainsi que nous venons de le dire, des différentes couches qui constituent la croûte solide de notre globe, se rencontrent également dans toutes les eaux minérales froides et thermales, et en proportion très-variable.

La nature et la quantité des sels calciques dissous dans les eaux minérales dépendent de la température de celles-ci et de la constitution géologique du sol. On sait que les eaux des terrains primordiaux, qui donnent le plus souvent naissance aux eaux thermales sulfurées ou bicarbonatées, contiennent peu de sels calciques. Il s'en trouve cependant quelques-unes dans lesquelles la chaux domine assez pour qu'on ait pu les comprendre parmi les eaux sulfurées calciques : telles sont les eaux de Salies (Haute-Garonne), de Pinac (Hautes-Pyrénées) et de Cambo (Basses-Pyrénées). Dans ces dernières, la chaux y est supposée, partie à l'état de sulfure, partie à l'état de carbonate, partie enfin à l'état de sulfate. M. Filhol [1] a expliqué de la manière suivante leur mode de minéralisation : « Dans les Pyrénées, c'est surtout dans les couches de plâtre qui ont accompagné le soulèvement des ophites que ces sources paraissent prendre naissance. Elles ont été primitivement salines et sont devenues sulfureuses par suite de la décomposition que les sulfates de chaux et de magnésie qu'elles renferment ont éprouvée sous l'influence des matières organiques dont le sol qu'elles traversent est visiblement imprégné ; c'est presque toujours après avoir traversé des couches plus ou moins épaisses de tourbe, ou après avoir parcouru des prairies tourbeuses, que

1. Filhol. *Eaux minérales des Pyrenees*, Paris, 1853, p. 426.

ces eaux acquièrent l'odeur, la saveur et les autres propriétés qui caractérisent les eaux sulfurées calciques. Il existe entre ces sources et les sources salines séléniteuses qui naissent sur plusieurs points de la chaîne des Pyrénées une relation évidente et incontestable. »

Les eaux minérales des terrains de transition, aussi chaudes que les précédentes, mais moins souvent sulfurées, sont plus saturées de gaz acide carbonique ; aussi la chaux qu'elles renferment est-elle considérée avec raison à l'état de bicarbonate. Nous citerons pour cela les sources thermales de Vichy, de Néris et de Bourbon-l'Archambault.

En remontant encore, nous trouvons les eaux des terrains de sédiment inférieurs et moyens qui, étant rarement chargées d'acide sulfhydrique et un peu moins saturées d'acide carbonique, contiennent à peine du sulfure de calcium et moins de bicarbonate de chaux. On y trouve à la place une grande quantité d'acide sulfurique combiné à la chaux. De ce nombre sont les eaux de Bagnères-de-Bigorre et d'Ussat, qui, d'après MM. Ganderax et Filhol, renferment une petite quantité de carbonate de chaux. L'eau de Gréoulx qui jaillit du terrain de sédiment moyen renferme du sulfure de calcium, du carbonate et du sulfate de chaux.

Les eaux qui sourdent des terrains de sédiment supérieur sont, comme on le sait, peu minéralisées ; mais la chaux à l'état de sulfate est l'élément dominant. Nous citerons comme exemple l'eau de Passy ; les sources d'Enghien ont une origine semblable, mais le sulfate de chaux s'est trouvé ensuite réduit à l'état de sulfure de calcium.

Presque toutes les eaux minérales qui jaillissent des terrains à base de porphyre, de trachyte et de basalte, saturées d'une grande quantité d'acide carbonique, contiennent encore des proportions considérables de chaux représentée ordinairement à l'état de bicarbonate. Telles sont les eaux répandues dans la partie centrale de la France et qui tendent à se rapprocher de celles qui prennent naissance dans les terrains de transition.

Maintenant, si on consulte les analyses des chimistes, on voit la chaux représentée en combinaison avec les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique, fluorhydrique, phosphorique et silicique. Nous ferons à cet égard une observation qui

a été seulement effleurée à l'article du chlore. Dans les eaux minérales chlorurées sodiques et dans beaucoup d'autres appartenant à la classe des carbonatées, sulfatées sodiques et même jusque dans les eaux douces, plusieurs auteurs ont inscrit une partie de la chaux à l'état de chlorure de calcium : mais l'état actuel de la science permet difficilement d'adopter ce mode d'interprétation. Nous n'ignorons pas que dans les eaux, en général, la loi qui régit les affinités chimiques peut se trouver modifiée par plusieurs causes, mais nous ne pensons pas que ces modifications aillent jusqu'à admettre que le chlorure de calcium, à dose assez forte, puisse se rencontrer à côté d'un bicarbonate alcalin. Il nous semble donc plus rationnel de supposer que toute la chaux est à l'état de bicarbonate ou de sulfate, et le chlore à l'état de chlorures de sodium et de potassium. Il n'y aurait que le cas où les acides carbonique et sulfurique se trouvent en quantité insuffisante pour saturer hypothétiquement toute la chaux, comme dans l'eau de Niederbronn (Bas-Rhin).

Les chimistes ont encore inscrit le silicate de chaux avec des bicarbonates alcalins dans les eaux sursaturées de gaz carbonique libre. Cette hypothèse est encore peu admissible, eu égard à la décomposition des silicates terreux par les bicarbonates alcalins et surtout par l'acide carbonique libre. Mieux vaut donc, d'après les considérations que nous avons développées au sujet de l'acide silicique, représenter la chaux à l'état de bicarbonate, et l'acide silicique libre.

### § III. — Sels de chaux dans l'eau de mer.

L'eau des mers emprunte aux eaux des rivières et des fleuves les sels de chaux qu'elle renferme toujours.

D'après M. Usiglio, l'eau de la Méditerranée contient par litre 0,623 de chaux qu'il représente à l'état de sulfate et de carbonate; mais le plus grand nombre des analystes l'inscrivent en partie à l'état de chlorure de calcium.

La quantité de sels de chaux dans les eaux de cette provenance est-elle la même dans toute l'étendue de leur masse? Il est probable que les sels calciques doivent y être partout dans le même rapport que les autres principes salins. Cependant,

d'après M. J. Davy, les eaux de l'Océan, à une grande distance des côtes, ne renfermeraient pas, comme nous l'avons déjà rappelé, de carbonate de chaux, alors qu'il y en a dans les parties prises le long des côtes ou même à 50 milles de distance.

# CHAPITRE XXV

## MAGNÉSIE

Longtemps confondue avec la chaux dans les eaux, la magnésie n'a pris décidément ce nom qu'après les beaux travaux de Black. Il est digne de remarque que c'est précisément dans les eaux minérales contenant du sulfate de magnésie, comme celles d'Epsom, qu'un siècle auparavant Hoffmann avait signalé les caractères distinctifs de cette base avec la chaux. Depuis cette époque tous les chimistes qui se sont occupés d'hydrologie ont reconnu généralement l'existence de sels de magnésie dans les eaux douces et les eaux minérales. Actuellement encore on cite comme extraordinaires celles qui en sont dépourvues.

### § Ier — Sels de magnésie dans les eaux douces.

Suivant quelques auteurs, l'eau de neige contiendrait un sel de magnésie. Quant aux eaux douces, soit qu'elles proviennent des entrailles de la terre, soit qu'elles coulent à la surface, presque toujours ces sels en font partie, en proportion très-variable il est vrai. On connaît les expériences de M. Maumené, qui a annoncé que l'eau des puits de l'arrondissement de Reims et celle de la rivière de Vesle, servant à alimenter les fontaines de Reims, sont complétement privées de sels de magnésie. Il faut dire aussi que ces résultats ont été infirmés par M. Grange, qui a trouvé dans ces eaux des quantités très-minimes de cette base. Comme exception à la règle indiquée plus haut, nous citerons encore l'eau du Rhône puisée en été qui n'a pas fourni à M. Boussingault de traces de sel de magnésie.

Dans les analyses d'eaux douces, la magnésie est représentée le plus souvent combinée à l'acide chlorhydrique, assez sou-

vent avec l'acide sulfurique, et quelquefois avec l'acide nitrique et la silice. La présence, on peut dire constante, de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque dans les eaux de rivière et de puits, donne lieu de croire que cette base terreuse peut également s'y rencontrer à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. (Voyez *Ammoniaque*.)

### § II. — Sels de magnésie dans les eaux minérales.

Les sels de magnésie font toujours partie des eaux minérales froides et thermales, et surtout de celles qui sont riches en sels de chaux. Nous ferons remarquer en passant que les eaux minérales de l'Auvergne qui contiennent généralement beaucoup de sels de magnésie mettent en défaut la théorie de A. Brongniart, qui dit que cette base se rencontre à peine dans les eaux qui jaillissent des porphyres, des trachytes, des basaltes et des terrains volcaniques tant anciens que modernes. Un grand nombre de sources de cette partie de la France, très-magnésiennes, n'ont pas d'autre origine. Elle provient sans nul doute des silicates terreux désagrégés et décomposés par l'action des courants souterrains et des gaz.

Dans les eaux bicarbonatées, les chimistes pensent que la magnésie est contenue à l'état de bicarbonate soluble, et maintenue telle à la faveur de l'excès d'acide carbonique. Dans les eaux sulfatées, elle serait partie à l'état de sulfate, partie à l'état de carbonate et de chlorure, et enfin à l'état d'iodure et de bromure dans les eaux riches en iode et en brome.

Dans les eaux sulfurées, soit sodiques, soit calciques, la magnésie est représentée par les auteurs en combinaison avec les acides carbonique, sulfurique et chlorhydrique, comme à Bagnères-de-Bigorre, et avec la silice, comme à Bagnères-de-Luchon, suivant M. Filhol.

La prédominance des sels de magnésie dans certaines eaux minérales est telle que l'on a pu en faire une division comprise dans la classe des eaux sulfatées. Nous citerons à cet égard les eaux de Montmirail (Vaucluse), de Sedlitz, de Seidschutz, d'Epsom et de Pulna.

### § III. — Sels de magnésie dans l'eau de mer.

Les eaux des mers sont toujours très-riches en sels de magnésie, qui ont pour origine, cela n'est pas douteux, les rivières et les fleuves qui s'y rendent. Les auteurs les inscrivent à l'état de chlorure, de sulfate et de carbonate.

Dans les eaux des mers, en général, la proportion de la magnésie suit celle des sels de soude : on remarque que plus une eau de cette provenance est saturée de chlorure de sodium, plus elle contient de chlorure de magnésium, suivant l'interprétation admise par les auteurs. Mais une seule s'éloigne de toutes les autres, c'est celle de la mer Morte. Ainsi, tandis que 1000 grammes d'eau de la Méditerranée renferme 2gr,477 de magnésie sur 37gr,625 de résidu salin, l'eau de la mer Morte qui n'accuse pas moins de 227gr,69 de principes fixes pour la même quantité de liquide, a donné à M. Boussingault 45gr,78 de magnésie, soit vingt fois plus. Mais on ne doit pas oublier que l'eau de la mer Morte est le résultat d'une évaporation incessante et très-active d'eaux douces, qui une fois arrivées dans ce milieu, n'en peuvent sortir; sa minéralisation est donc tout à fait différente de celle de l'Océan.

## CHAPITRE XXVI

### ALUMINE

On attribue à Bergmann la découverte de l'alumine dans les eaux naturelles.

Cette base, désignée pendant de longues années dans les analyses des eaux sous le nom de *matière argileuse*, ne prit le nom sous lequel on la connaît maintenant que vers la fin du siècle dernier.

### § Ier. — Alumine dans les eaux douces.

Répandue en grande abondance dans les diverses parties du sol, on comprend immédiatement que toutes les eaux douces

qui s'épanchent sur la terre, et chargées déjà de plusieurs principes dissolvants, puissent s'en saturer dans de certaines limites : il est vrai de dire que l'eau de la Garonne n'en a pas indiqué de traces à M. H. Sainte-Claire Deville. Mais la proportion n'est pas la même dans toutes les eaux douces courantes et stagnantes; on observe, à cet égard, que les eaux douces de sources et de puits sont plus riches en alumine que les eaux courantes. Cette différence dans la quantité provient sans doute, d'abord du peu de solubilité de l'alumine libre, puis de la prompte décomposition de certaines combinaisons alumineuses sous l'influence de l'acide carbonique ambiant.

### § II. — Alumine dans les eaux minérales.

L'alumine se rencontre aussi dans un grand nombre d'eaux minérales, et a pour origine les différentes couches de terrains désagrégés et lessivés par les gaz et l'eau elle-même.

L'état sous lequel on la représente dans les analyses varie avec chaque expérimentateur. Ainsi, on la voit inscrite tantôt combinée avec l'acide silicique, tantôt avec l'acide sulfurique, et quelquefois avec l'acide phosphorique, mais le plus souvent à l'état libre. En présence d'un problème dont la solution offre les plus grandes difficultes, puisque l'analyse n'en accuse que des traces dans un litre d'eau, nous admettrons que dans les eaux bicarbonatées, chlorurées et sulfurées, l'alumine se trouve à l'état libre. Dans les eaux sulfatées, au contraire, il est à croire qu'elle forme du sulfate d'alumine combiné avec les autres sulfates alcalins pour produire un sulfate double soluble dans l'eau. Nous citerons les eaux des sources de Cransac (Aveyron), dans lesquelles on a reconnu jusqu'à 2 grammes ½ de sulfate d'alumine.

Peu apte à former des combinaisons salines solubles en présence de l'acide carbonique libre et des bicarbonates, l'alumine que les eaux minérales entraînent avec elles des profondeurs de la terre ne tarde pas à se précipiter sur le sol avec l'oxyde de fer et le carbonate de chaux. Aussi est-il facile de constater sa présence dans les dépôts naturels, alors que l'eau elle-même donne un résultat incertain. Le dépôt spontané de l'eau d'Overthorp, en Angleterre, contient, d'après M. Beesley, jus-

qu'à 25 p. 100 de cette base ; mais il reste à prouver si elle ne provient pas, du moins en partie, du mica ou des argiles que les eaux minérales apportent quelquefois à l'état de suspension et de ténuité extrême.

### § III. — Alumine dans l'eau de mer.

L'alumine ne paraît se rencontrer dans l'eau des mers qu'en très-minime proportion. Des analyses d'eau puisée dans la Manche, la Méditerranée et l'Océan, en indiquent moins d'un millième par litre.

## CHAPITRE XXVII

### GLUCYNE

En 1851, M. Mazade avait annoncé que la source minérale de Neyrac (Ardèche) contenait de la glucyne.

La diffusion assez grande de l'émeraude et du beryl dans les roches granitiques; d'autre part la nature du terrain primitif d'où émerge la source de Neyrac, pouvaient jusqu'à un certain point légitimer cette découverte. Mais appelé, quelques années après, à contrôler les analyses de M. Mazade, nous avons obtenu des résultats complétement négatifs [1].

La glucyne paraît cependant exister dans certaines eaux minérales, car en 1866, M. Béchamp, dont le nom fait justement autorité, a indiqué qu'il avait constaté la présence de cet oxyde dans la source minérale sulfurée des Fumades (Gard) qui jaillit des terrains bitumineux.

## CHAPITRE XXVIII

### MANGANÈSE

L'oxyde de manganèse, longtemps confondu par les anciens chimistes avec l'oxyde noir de fer (oxyde magnétique), n'a bien

1. Lefort. *Recherches sur la composition chimique de l'eau minérale de Neyrac* (Ardèche). Annales de la Société médicale de Paris, 1856-1857, t. III, p. 362.

été reconnu dans les eaux, pour la première fois, que par Bergmann.

### § Ier — Sels de manganèse dans les eaux douces.

Les recherches du manganèse ne pouvant s'effectuer qu'en opérant avec le résidu d'un très-grand nombre de litres d'eau douce, peu de chimistes se sont occupés d'en constater la présence dans les eaux douces de toute nature. Seuls, MM. Girardin, H. Sainte-Claire Deville et E. Marchand ont annoncé avoir trouvé un sel de manganèse dans l'eau d'un puits de la rue Saint-Romain à Rouen, dans l'eau de la Garonne, et dans celles de l'arrondissement de Fécamp.

### § II. — Manganèse dans les eaux minérales.

Si l'on consulte le plus grand nombre des analyses d'eaux minérales connues jusqu'à ce jour, on voit que toutes celles dans lesquelles le fer se rencontre en quantité notable sont également chargées de manganèse, en proportion minime il est vrai; mais aussi on connaît peu d'eaux douces et d'eaux minérales imprégnées de manganèse qui ne contiennent pas de fer. Il faut toutefois excepter l'eau du puits de la rue Saint-Romain à Rouen, qui, d'après M. Girardin, ne renferme pas de fer, mais seulement du manganèse, et les eaux chaudes de Coconuco, près Pompayan, dans le dépôt desquelles M. Boussingault a également reconnu le manganèse, sans traces de fer.

Dans les analyses d'eaux minérales tant froides que thermales on trouve souvent l'oxyde de manganèse inscrit parmi les principes minéralisateurs. Mais comme presque toujours les chimistes ne sont arrivés à le reconnaître qu'en le cherchant dans les dépôts ocracés recueillis sur les parois intérieures des fontaines ou sur le sol, ils se sont contentés de l'indiquer sans en apprécier la quantité. Quelques sources en sont cependant assez riches pour qu'on ait pu le doser, et de plus en faire une division spéciale tirée du groupe des eaux sulfatées. L'eau du Crol (Aveyron) n'a pas donné moins de 0gr,33 de sulfate de protoxyde de manganèse pour 1gr,50 de résidu salin retiré d'un litre de liquide.

L'oxyde de manganèse est représenté dans les analyses, tantôt à l'état de sulfure (Bagnères-de-Luchon), tantôt à l'état de chlorure (Nauheim), tantôt, et c'est le cas le plus fréquent, à l'état de bicarbonate (Évaux), tantôt enfin à l'état de sulfate (le Crol, Cransac). Suivant M. Girardin, cet oxyde serait encore combiné avec l'acide phosphorique (Saint-Allyre), mais alors dans les dépôts spontanés ou travertins de cette source.

Aucune analyse d'eau de mer ne constate l'existence de l'oxyde de manganèse. Cependant si, comme tout porte à le croire, les eaux courantes en sont imprégnées, les eaux des mers doivent en contenir également.

# CHAPITRE XXIX

## FER

Le fer est le premier métal proprement dit qui ait été reconnu dans les eaux s'épanchant sur la terre ou qui en sourdent. C'est qu'en effet il n'existe que très-peu d'eaux qui, ayant lessivé le sol pendant un temps plus ou moins long, ne contiennent au moins des traces de ce métal, à l'état de combinaison.

### § Ier. — Sels de fer dans les eaux douces.

M. Eug. Marchand est le seul chimiste qui, jusqu'à ce jour, ait reconnu l'existence du fer dans les eaux atmosphériques, telles que les eaux de pluie et de neige. Il admet que le métal a pour origine la matière animalisée qui voltige dans l'espace et qui est soustraite du sol par les courants aériens.

Dans les eaux douces courantes et stagnantes, si la présence du fer est, on peut le dire, constante, la proportion en est toujours excessivement minime, à ce point que les analystes se sont le plus souvent contentés de le signaler ou de l'évaluer avec d'autres substances, comme l'alumine et l'acide phosphorique. Ce métal ne peut s'y trouver qu'en quantité très-variable, car l'eau, en s'épanchant sur le sol et en contact direct

avec l'oxygène atmosphérique, l'abandonne sans cesse à l'état insoluble avec les matières organiques et autres qu'elle charrie.

### § II. — Sels de fer dans les eaux minérales.

Universellement répandu dans l'intérieur du globe, le fer se rencontre dans les eaux minérales en quantité d'autant plus grande qu'il trouve des agents plus propres à le dissoudre. Parmi ces derniers, l'acide carbonique est l'élément qui le dissout le mieux pour former ces importantes eaux bicarbonatées ferrugineuses si précieuses pour la thérapeutique. En effet, toutes les fois que des sources sursaturées de gaz carbonique se trouvent au contact des terrains riches en oxyde de fer, toujours une certaine portion de ce métal entre en dissolution à l'état de carbonate de protoxyde et constitue avec les autres bicarbonates alcalins des sels doubles solubles. Mais on se tromperait fort si on pensait que dans toutes les eaux minérales bicarbonatées ferrugineuses le fer existe à l'état de protosel : dans beaucoup d'entre elles, une partie, sinon la totalité de ce métal, existe aussi à l'état de bicarbonate de sesquioxyde retenu en dissolution à la faveur soit de l'excès d'acide carbonique libre, soit des bicarbonates alcalins et terreux; et comme son existence est presque éphémère, il se dépose en partie dès qu'il n'est plus soumis à la compression naturelle des gaz dans l'intérieur de la terre. Le meilleur exemple que nous puissions invoquer ici nous est fourni par les sources de Saint-Nectaire (Puy-de-Dôme), dans lesquelles le fer est presque en totalité à l'état de bicarbonate de sesquioxyde. Ces eaux, essayées par nous sur les lieux mêmes, ne précipitent ni par le chlorure d'or ni par le cyanure rouge de potassium et de fer : avec le tannin et le cyanure jaune, elles indiquent au contraire des proportions très-notables d'un sel ferrique.

Nous avons assez longuement insisté sur le mode de décomposition du bicarbonate de fer dans les eaux minérales, nous n'y reviendrons donc pas ici.

Certaines eaux minérales sulfatées sont, comme on le sait, très-riches en sels de fer. Dans celles-ci, comme dans les précédentes, l'oxyde de fer existe partie à l'état d'oxyde ferreux, partie à l'état d'oxyde ferrique, c'est-à-dire à l'état d'oxyde

ferroso-ferrique. Telle est du moins l'opinion de Longchamp sur l'eau minérale ferrugineuse de Luxeuil, et celle de MM. O. Henry et Poumarède, sur les eaux de Passy, de Cransac et du Crol [1].

Quant aux eaux sulfurées, tout porte à supposer, ainsi que l'a admis M. Filhol, que le fer forme du sulfure, sel d'autant plus promptement décomposable à l'air que les eaux sont moins riches en acide sulfhydrique, et en sulfures alcalins et terreux. On observe, à cet égard, que les eaux sulfurées sont peu ferrugineuses : c'est qu'en effet le sulfure de fer est très-peu soluble dans l'eau chargée de sulfures alcalins.

La proportion de fer dans les eaux chlorurées est en général très-minime et en raison de l'acide carbonique libre et combiné qu'elles contiennent. En effet, toutes les analyses exécutées jusqu'à ce jour avec soin montrent que plus une eau chlorurée renferme de bicarbonate et d'acide carbonique libre, plus le fer est abondant. Malgré l'opinion de Vauquelin, qui, dans les eaux de Bagneux, près Paris, a inscrit le fer à l'état de chlorure, nous admettons avec tous les chimistes actuels que dans les eaux minérales de cette classe l'élément ferreux est à l'état de bicarbonate.

Outre les bicarbonates, sulfates, sulfures et même phosphates de fer que l'on voit figurer dans les analyses d'eaux minérales, quelques chimistes pensent encore que l'oxyde de fer est dissous à l'état de crénate et d'apocrénate. Longchamp est même allé jusqu'à supposer que l'oxyde de fer était uni chimiquement à la chaux pour produire un ferrate de chaux, opinion qui n'est plus soutenable aujourd'hui.

### § III. — Sels de fer dans l'eau de mer.

Dans les nombreuses analyses d'eau de mer entreprises jusqu'à ce jour, on ne voit pas toujours figurer l'oxyde de fer. Dans celles qui en font mention, c'est toujours à dose excessivement minime (0,002 à 0,0003 pour 100 parties) et à l'état d'oxyde qu'on le représente.

1. O. Henry et Poumarède. *Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. V, 1840, p. 257.

# CHAPITRE XXX

## COBALT ET CUIVRE

La découverte du cobalt dans les eaux minérales date de l'année 1853 [1] : à cette époque M. Poggiale a annoncé que l'eau bicarbonatée ferrugineuse d'Orezza, en Corse, lui avait indiqué la présence de ce métal, qu'il suppose à l'état de carbonate de protoxyde. C'est jusqu'à ce jour la seule eau naturelle qui soit minéralisée de la sorte, et encore la proportion de carbonate de cobalt est tellement minime que c'est seulement en opérant avec le dépôt spontané de la source que M. Poggiale a pu arriver à le reconnaître.

Comme le cobalt, le cuivre n'a jamais été signalé dans les eaux douces, et du reste si ce fait se découvrait c'est que les eaux auraient traversé des terrains ferrugineux cuprifères, ou qu'elles auraient emprunté une petite quantité de ce métal à des appareils de robineterie.

### § Ier. — Sels de cuivre dans les eaux minérales.

Il y a environ un siècle et demi, Frédéric Hoffmann avait remarqué que quelques sources de la Hongrie, comme celle de Neurohl, précipitaient du cuivre très-pur lorsqu'on y plongeait une lame de fer. Cette observation était tout à fait oubliée, lorsqu'il y a une vingtaine d'années M. Walchner, analysant les dépôts ocreux fournis par les sources ferrugineuses de la forêt Noire, attira de nouveau l'attention des chimistes sur ce point.

M. Walchner, se basant sur la présence constante du cuivre dans tous les minerais de fer, et principalement dans l'oxyde de fer spathique, les minerais oolithiques et pyritiformes, en a conclu que toutes les eaux minérales ferrugineuses devaient contenir des quantités appréciables de ce métal.

1. Poggiale. *Analyse de l'eau minerale d'Orezza* (Recueil de Mém. de Méd. milit. 1851). Rapport par M. O. Henry. Bulletin de l'Académie de Médecine. 1854, t. XIX, p. 318.)

L'opinion de M. Walchner, qui mériterait plusieurs confirmations avant d'être acceptée d'une manière certaine, a eu pour résultat de faire rechercher le cuivre dans plusieurs dépôts d'eaux minérales ferrugineuses. C'est ainsi que M. Chatin a annoncé peu de temps après que les dépôts de la source ferrugineuse carbonatée de Trianon, à Versailles, en renfermaient des traces sensibles ; M. Keller est arrivé à un résultat identique avec l'eau de Bruckenau, en Bavière ; M. Marchand, avec les eaux ferrugineuses de Valmont ; M. Will, avec l'eau de Rippoldsau qui sourd du gneiss et près de laquelle existe du minerai de cuivre ; M. Liebig, dans l'eau d'Aix la Chapelle ; M. Fresenius, dans l'eau de Wiesbaden ; M. Filhol avec l'eau de Saint Christau (Basses-Pyrénées), etc. Enfin, suivant les expériences de M. Filhol, toutes les sources de Bagnères-de-Luchon renferment du cuivre qu'il suppose à l'état de sulfure.

Toutes les expériences confirmatives de ces chimistes ont été exécutées, comme nous venons de le dire, avec les dépôts naturels des eaux, et encore la quantité de ce métal est-elle excessivement minime, puisqu'elle ne se traduit que par des millièmes de gramme.

Nous rappellerons à cet égard l'eau minérale de Balaruc (Hérault) qui, d'après M. Béchamp, contient 14 milligrammes de sulfate de cuivre, proportion faible, il est vrai, mais néanmoins suffisante pour qu'elle fasse sentir son action sur l'économie lorsque ces eaux sont employées sans discernement.

M. Béchamp ne paraît pas éloigné de croire que le cuivre possède une diffusion très-grande dans la nature, et si réellement il en était ainsi presque toutes les eaux naturelles devraient inscrire les sels de cuivre parmi leurs éléments minéralisateurs.

L'origine du cuivre dans l'eau, et partant dans les dépôts, peut être naturelle ou accidentelle. Dans le premier cas, le métal peut provenir de gîtes métallifères particuliers dans le voisinage desquels les sources sont situées ; aussi dans l'analyse de quelques-uns des dépôts voit-on figurer à côté le plomb, l'antimoine et l'étain. Nous citerons comme exemple la source de Levico (Italie) qui, d'après M. Manetti, ne contient pas moins de $0^{gr},047$ de sulfate de cuivre par litre d'eau ; mais, d'après la constitution du sol, nous pensons que cette source se minéra-

lise en partie au milieu des terrains pyriteux qui sont imprégnés de cuivre. En Espagne, il existe également beaucoup de sources que l'on peut qualifier de *mines* et qui renferment du sulfate de cuivre en proportion presque toxique. Dans le second cas, le cuivre peut tirer sa source des conduites métalliques, des robinets en laiton servant à l'aménagement des eaux. Déjà, on le sait, M. Bouquet a indiqué que le cuivre trouvé par lui dans le dépôt boueux de l'eau du puits Carré, à Vichy, était accidentel et n'avait pas été entraîné des profondeurs de la terre par l'eau elle-même.

### § II. — Sels de cuivre dans l'eau de mer.

MM. Malaguti, Durocher et Sarzeau ont également annoncé que l'eau de mer était imprégnée de traces de cuivre : ils sont arrivés à ce résultat en analysant des fucus recueillis dans l'Océan et sur les côtes de Saint-Malo.

M. Piesse a suspendu aux flancs d'un bateau à vapeur qui faisait le trajet de Marseille en Corse et en Sardaigne un sac contenant des clous et de la tournure de fer, et au bout de quelques voyages il a constaté que le fer s'était recouvert de cuivre.

Ou bien le cuivre a été entraîné par les courants d'eau douce qui se rendent à la mer, ou bien il provient des doublages de navires en cuivre ou en laiton, qui s'altèrent avec une si grande rapidité dans l'eau salée, et que les plantes marines absorbent ensuite, de la même manière que les céréales s'approprient du cuivre, lorsqu'elles ont été chaulées avec le sulfate de cuivre. La seconde de ces hypothèses nous paraît la plus vraisemblable.

## CHAPITRE XXXI

### ARGENT ET OR

L'argent a été signalé, pour la première fois, dans l'eau de l'Océan puisée à quelques lieues de Saint-Malo, par MM. Malaguti, Durocher et Sarzeau ; puis par MM. Forchammer et Field. D'après M. Tuld, qui a confirmé tous ces résultats, l'O-

céan ne renfermerait pas moins de 2 millions de tonnes d'argent, c'est-à-dire 2 billions de kilogrammes de ce métal.

M. Field pense que le cuivre et le laiton qui servent à protéger les vaisseaux contre l'action des sels marins et qui ont séjourné dans la mer pendant quelque temps devaient contenir de l'argent. Un cuivre provenant d'un navire qui avait croisé pendant sept ans dans l'océan Pacifique renfermait plus d'un demi pour cent d'argent, et était devenu tellement friable qu'on le pulvérisait entre les doigts.

Les analyses de M. Blockerode [1] sont venues depuis apporter un nouvel appui à l'hypothèse de M. Field : ainsi, ce chimiste à constaté que du bronze de fabrique anglaise, ayant séjourné dans l'eau de mer comme doublage de navire pendant cinq ans, ne contenait pas moins de 270 à 341 grammes d'argent par kilogramme d'alliage.

On emploie, dit-il, dans le royaume de Hollande, 300,000 kilogrammes de bronze pour le doublage. Un doublage durant en moyenne six ans, et contenant, au bout de ce temps, 300 grammes d'argent par 1000 ; les 300,0000 kilogrammes de bronze employés retirent ainsi dans l'espace de six ans à l'eau de mer 90 kilogrammes d'argent qui n'est pas utilisé parce qu'il rentre dans la fonte du bronze usé. Or, si l'on fait entrer dans le calcul le bronze employé par les marines française, anglaise et américaines, le résultat est au moins centuplé ; de sorte que, dans le délai de six ans, le doublage des vaisseaux aura prélevé sur l'eau de mer 9 tonnes d'argent pur.

C'est sans aucun doute à l'état de chlorure double que l'argent se rencontre dans l'eau de mer.

Enfin, suivant une communication récente de M. Sonstadt, les eaux de la mer contiendraient 1 grain d'or environ par tonne de liquide.

1. *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, 1861, t. XXXIX, p. 458.

# CHAPITRE XXXII

## PLOMB, ANTIMOINE ET ÉTAIN

Jusqu'à ce jour on n'a signalé qu'une fois l'existence naturelle de l'un de ces trois métaux (l'antimoine) dans une eau douce : ainsi, d'après M. Bauer, l'eau d'un puits près de Schüpfheim, dans le canton de Lucerne, contiendrait une partie d'oxyde antimonique sur 10,000 parties d'eau.

Mais le plomb, l'antimoine et l'étain ont été quelquefois indiqués dans les eaux minérales et l'eau de mer. M. Will a constaté que l'eau des sources de Rippoldsau (Bade) contenait du plomb, de l'étain et de l'antimoine. Pour M. Keller, l'antimoine et l'étain existeraient dans les sources de Bachazy et de Pandur à Kissingen, et ces mêmes métaux se retrouveraient encore dans l'eau de la source de Mondorff, près de Luxembourg, suivant M. Van Kerckhoff.

Enfin MM. Malaguti, Durocher et Sarzean ont annoncé la présence du plomb dans l'eau de l'Océan.

Toutes les eaux qui contiennent ces principes métalliques en dissolution appartiennent à la classe des eaux chlorurées et bicarbonatées, mais notablement chargées de sulfates.

Ces métaux proviennent, sans nul doute, de gîtes métallifères lessivés par les eaux pendant leurs circuits dans l'intérieur du sol, lorsque les sources les contiennent naturellement.

Mais, comme pour le cuivre, nous ne saurions trop mettre les chimistes en garde contre le plomb et l'étain qui peuvent exister dans certains dépôts d'eaux minérales, et qui sont fournis par les tuyaux métalliques servant à conduire l'eau d'un point à l'autre : il nous a été donné de voir que les dépôts de certaines eaux thermales renfermaient des traces de cuivre, de plomb et d'étain dont l'origine provenait de corps de pompe que l'eau minérale thermale attaquait sensiblement.

# CHAPITRE XXXIII

## MATIÈRES ORGANIQUES

Les eaux de toute nature contiennent en dissolution des proportions très-variables de matière organique sur l'origine, la nature et la composition de laquelle les observateurs sont loin d'être exactement renseignés : tels sont l'humus et ses dérivés, les acides crénique et apocrénique et la substance dite bitumineuse. C'est là la matière organique inerte que le règne minéral pourrait en partie revendiquer au règne végétal.

A ces composés, il convient d'ajouter certains acides organiques volatils signalés surtout dans plusieurs eaux minérales étrangères : tels sont les acides acétique, butyrique, propionique et formique.

Mais beaucoup d'entre elles renferment encore une matière organique azotée en dissolution, peut-être en suspension, et alors à l'état de ténuité extrême, qui provient, sans doute, de substances encore peu connues jusqu'à ce jour et qui, dans tous les cas, ne paraît pas dans un état aussi avancé de décomposition que les premières.

Voilà les matières organiques que les eaux nous apportent des entrailles de la terre. Mais, tandis que les acides crénique et apocrénique et le bitume représentent à peine les débris informes d'une existence qui n'est plus depuis longtemps, la matière organique azotée au contraire, par une espèce de vitalité dont il est assez difficile de se rendre compte, donne parfois naissance, lorsqu'elle se trouve placée dans certaines circonstances, à d'autres matières azotées, mais solides, et qui finissent par s'organiser.

Les premières et les secondes possèdent des caractères tellement tranchés, que l'on ne saurait les confondre ensemble; aussi allons-nous étudier dans des paragraphes spéciaux :

1° Les acides crénique et apocrénique;

2° Le bitume;

3° Les acides acétique, butyrique, propionique et formique.

Quant à la matière organique azotée, nous la ferons connaître

dans une partie à part, subdivisée en trois chapitres, comprenant :

1° La matière organique azotée soluble;

2° La matière organique azotée insoluble;

3° Et la matière organisée azotée ou conferves.

Comme complément, nous joindrons la matière organique douée de mouvements spontanés, c'est-à-dire les animalcules microscopiques ou infusoires que certains naturalistes placent entre le règne végétal et le règne animal, tandis que d'autres les rangent exclusivement dans le règne végétal et parmi les algues. Maintenant ces matières organiques sont-elles des produits de décomposition des conferves? Sont-elles le résultat du développement de larves disséminées dans l'atmosphère? Les mouvements spontanés que l'on a observés ne sont-ils pas plutôt, dans certains cas du moins, des illusions du microscope? Telles sont les questions qui divisent encore les naturalistes et que nous passerons sous silence, parce qu'elles ne rentrent pas dans le sujet que nous traitons ici.

### § Ier. — Acides crénique et apocrénique.

Berzelius [1], en voulant se rendre compte de la teinte jaune que possède l'eau de Porla, en Suède, fit la découverte de deux acides nouveaux dérivant du ligneux.

Ces acides, auxquels l'illustre Suédois donna les noms de *crénique* et *apocrénique* (de κρηνη, source) pour rappeler leur origine, et que jusqu'alors on avait pris pour le principe extractif signalé dans beaucoup d'eaux minérales, proviendraient des couches intérieures de la terre dans laquelle existent des matières végétales en voie de décomposition.

Comme les acides crénique et apocrénique semblent jouer un rôle important dans les eaux minérales et qu'ils ne sont connus que par le travail de Berzelius, nous allons retracer ici les principaux caractères qui servent à les distinguer.

L'acide crénique possède une teinte jaunâtre; il est incristallisable et sans odeur. Sa saveur est acide, puis astringente. Il se dissout très-facilement dans l'eau et dans l'alcool absolu,

1. Berzelius. *Annales de chimie et de physique*, t. LIV, 2e série, p. 216.

et sa solution aqueuse rougit le papier de tournesol. Il s'unit très-facilement aux bases alcalines avec lesquelles il forme des crénates solubles et incristallisables; avec les oxydes métalliques il produit des crénates insolubles dans l'eau, à l'exception du crénate de protoxyde de fer. Ces derniers sont également incristallisables. Les crénates solubles donnent avec les sels de plomb des précipités jaunes; avec les sels de cuivre, des précipités verts; avec les sels de sesquioxyde de fer, des précipités rouges solubles dans l'ammoniaque; avec le nitrate d'argent en excès, un précipité pourpre soluble entièrement dans l'ammoniaque.

Exposés à l'air, l'acide crénique et les crénates subissent une véritable combustion qui a pour effet de produire de l'eau et de fixer de l'oxygène. Il se forme alors de l'acide apocrénique.

L'acide apocrénique est brun, moins soluble dans l'eau que l'acide crénique; mais l'alcool absolu le dissout en assez grande quantité. Il se dissout très-facilement dans une solution aqueuse d'acide crénique. Sa saveur est purement astringente. Le chlorhydrate d'ammoniaque le précipite de sa dissolution aqueuse sous la forme de flocons d'un brun foncé. Les combinaisons insolubles qui ont lieu avec les oxydes alcalins, terreux et métalliques, ont, en général, une teinte brune et ressemblent à des précipités extractiformes. Comme l'acide crénique, l'apocrénate de protoxyde de fer est soluble dans l'eau, et l'apocrénate de cuivre est un peu plus soluble que le crénate de même base; enfin il déplace l'acide acétique de ses combinaisons.

D'après Berzelius, les acides crénique et apocrénique sont azotés, car lorsqu'on les soumet à la distillation sèche ils dégagent des produits ammoniacaux. M. Mulder, qui a confirmé les expériences de Berzelius en ce qui concerne l'existence de ces acides, croit que l'azote s'y trouve à l'état d'ammoniaque, facile à éliminer à l'aide de l'acide acétique. Voici les formules que leur assigne M. Mulder :

Acide crénique . . . . . $C^{12} H^{6} O^{6}$
Acide apocrénique . . . . . $C^{24} H^{6} O^{24}$

La découverte de Berzelius a eu pour principal résultat de faire considérer depuis la matière organique existant en dissolution dans la plupart des eaux minérales ferrugineuses et dans

les dépôts ocracés que celles-ci abandonnent sur le sol ou dans leurs réservoirs, comme de l'acide crénique, soit seul, soit mélangé avec l'acide apocrénique. Ils y seraient à l'état de crénate et d'apocrénate de fer solubles ou insolubles, suivant que l'oxyde ferreux ou l'oxyde ferrique les sature. Ainsi, le crénate et l'apocrénate de protoxyde de fer seraient le lot de l'eau minérale telle qu'elle jaillit de ses griffons, et le crénate et l'apocrénate de sesquioxyde de fer seraient contenus dans les dépôts naturels et spontanés.

Fontan [1], s'inspirant des idées de Berzelius, puis des colorations purpurines qu'acquièrent certaines eaux minérales ferrugineuses avec le nitrate d'argent, a fait une classe particulière d'eaux minérales dites crénatées ferrugineuses, dans laquelle il comprend quelques sources de Borcette, d'Aix-la-Chapelle, d'Aix-en-Savoie et de Bagnères-de-Bigorre. Dans toutes celles-ci, d'après Fontan, le fer, à l'état de protoxyde, serait combiné avec l'acide crénique, et il attribue à la présence de ce sel les propriétés thérapeutiques qu'on leur connaît.

Fontan, allant encore plus loin, semble accorder à l'acide crénique une diffusion très-grande dans les eaux minérales, et il pense même que cet acide et les principes sulfurés peuvent se rencontrer dans une même source, comme à Spa et à Schwalbach. « Aussi, dit-il, lorsque dans le résidu de l'évaporation d'une eau sulfureuse accidentelle se trouve une matière organique azotée, doit-on plutôt la considérer comme de l'acide crénique que comme de la barégine. » Enfin, d'après le même auteur, l'acide crénique serait le principal agent de désoxygénation des sulfates alcalins, et aurait encore pour effet de décomposer le carbonate de protoxyde de fer contenu dans les eaux avant l'arrivée de ces dernières à la surface du sol, de manière à produire du crénate de protoxyde de fer et à dégager de l'acide carbonique. M. Hermann [2], de son côté, a appuyé cette dernière hypothèse; ainsi il a soutenu que l'acide carbonique dégagé par une eau minérale, à Moscou, n'avait pas d'autre origine qu'une couche de tourbe, qui, en donnant naissance à de l'acide crénique et à de l'acide ulmique, décom-

1. Fontan. *Annales de chimie et de physique*, 1840, t. LXIV, p. 232.
2. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. I, p. 426.

pose du carbonate de chaux existant dans le voisinage des couches de tourbe. (Voyez *Acide carbonique.*)

Tout ce que nous venons de dire jusqu'à présent se rapporte exclusivement aux eaux minérales ; maintenant on peut se demander si les eaux douces qui s'épanchent à la surface du sol et qui rencontrent de la cellulose ou des substances analogues en voie de décomposition ne renferment pas de l'acide crénique et de l'acide apocrénique. Aucun chimiste, que nous sachions, n'a encore porté son attention sur ce point. Toujours la matière organique est représentée dans les analyses d'eaux douces comme azotée. Cependant, si on réfléchit que les eaux des ruisseaux, des rivières et des fleuves sont très-souvent en contact avec des substances végétales capables de donner lieu aux acides crénique et apocrénique, on est porté à supposer que si l'acide crénique, en raison de son instabilité, n'entre pas en dissolution dans les eaux courantes, il en est autrement de l'acide apocrénique. Il y a là évidemment tout un sujet d'études à poursuivre.

Dans les eaux stagnantes, de puits par exemple, on a quelquefois constaté l'existence de l'acide crénique. Celui-ci tire vraisemblablement son origine des substances ligneuses en décomposition que les eaux d'infiltration apportent avec elles.

Ajoutons enfin que les acides qui nous occupent en ce moment n'ont pas été signalés dans l'eau des mers.

### § II. — Bitume.

La substance bitumineuse que quelques chimistes signalent dans leurs analyses appartient presque exclusivement aux eaux minérales qui jaillissent des terrains volcaniques ou des sources situées dans le voisinage des anciens volcans. Telles sont l'eau du puits de la Poix, situé près de la ville de Clermont, qui fournit, avec une eau très-riche en chlorure de sodium, une quantité de bitume assez grande pour qu'on en fasse l'objet d'une exploitation; et les sources du bassin de Vichy, qui prennent naissance sur la pente du terrain volcanique de l'Auvergne, et dans lesquelles M. Bouquet a reconnu d'une manière certaine l'existence d'une petite quantité de bitume en solution.

### § III. — Acides acétique, butyrique, propionique et formique.

Comme principes organiques signalés dans les eaux nous citerons divers acides non azotés que plusieurs chimistes ont retrouvés dans certaines eaux minérales.

En 1825, Vogel, de Munich, étant occupé à examiner toutes les eaux minérales du royaume de Bavière, indiqua que celle de Bruckenau renfermait de l'acide acétique. Cette intéressante observation, passée inaperçue pendant longtemps, a été l'objet, dans ces derniers temps, de nouvelles recherches de la part de M. Scherer, qui, outre l'acide acétique, a reconnu dans la même eau l'existence des acides butyrique, propionique et formique. De son côté, M. Fresenius, analysant l'eau de Weilbach, a annoncé avoir également retrouvé les acides formique et propionique, qu'il suppose exister en combinaison avec la soude.

La présence de l'acétate de soude a été également constatée dans l'eau minérale sulfatée sodique de Cradeggia (Italie).

Un examen particulier de l'eau minérale de Thonon (source de la Versoie) nous a fait reconnaître une matière organique qui répandait une odeur caractéristique d'acide butyrique lorsqu'on traitait le résidu salin de l'eau par l'acide sulfurique concentré.

Quelques-unes de ces substances, tels que les acides butyrique et acétique, nous semblent se rencontrer plus souvent qu'on ne pense dans certaines eaux soit douces, soit minérales, qui ont reçu le contact d'autres eaux altérées par des matières organiques. Nous rappellerons à cet égard que M. Larocque a découvert les acides acétique et valérianique dans l'eau d'un puits situé dans un rayon assez rapproché d'une fabrique d'alcool; que M. Chevreul a trouvé du butyrate de chaux dans l'eau du Cojeul, ruisseau qui recevait l'eau s'écoulant d'une fabrique de sucre de betterave située à Boyelles (Pas-de-Calais), et ce savant a émis l'opinion que l'acide butyrique était le résultat d'une altération que le sucre de betterave avait éprouvée sous l'influence de la chaux. D'une autre part, M. Is. Pierre a indiqué que les eaux brunes des mares, et les purins des fumiers contenaient de l'acide butyrique.

Est-il donc étonnant d'après cela que les eaux pluviales qui ont lessivé les couches superficielles du sol, transportent avec elles ces acides souvent tout formés soit dans les puits, soit dans les cours d'eau, soit même dans les sources minérales?

Il est encore très-facile de supposer que les matières végétales dissoutes dans les eaux et en voie de décomposition donnent naissance à ces acides organiques : ainsi, M. Béchamp [1] a signalé que les sources de Vergèze (sources des Bouillants et Granier) (Gard) contenaient normalement des quantités pondérables d'acides acétique et butyrique, mais il a découvert, en outre, que la même eau minérale (source des Bouillants) conservée dans une bonbonne pendant une quinzaine de jours, était devenue sulfureuse, et qu'elle contenait plus d'acides organiques volatils que celle qui avait été analysée au sortir de son griffon; à ce point que la surface de l'eau était recouverte d'acide butyrique et qu'elle répandait l'odeur franche de l'acide acétique.

M. Béchamp admet que les microzimas sont la cause de la formation des acides gras volatils dans les eaux minérales, et que l'aliment qu'ils usent est la matière organique, sans doute d'origine géologique que ces eaux renferment.

Sans nier d'une manière absolue l'influence de certains ferments pour expliquer la décomposition des matières organiques contenues dans les eaux minérales, nous croyons néanmoins que, soit par l'oxydation, soit par la réduction des substances hydrocarbonées, comme l'humus, le ligneux, etc., les acides acétique, butyrique, propionique et formique ont pu se former par une simple métamorphose spontanée des éléments constitutifs des matières végétales en voie d'érémacausie : c'est ainsi que nous nous expliquons comment ces acides se rencontrent moins dans les eaux minérales fraîches que dans celles qui ont été conservées pendant quelque temps. On sait que les eaux stagnantes des terrains tourbeux sont toujours acides et que les eaux qui proviennent directement des bois, par la proportion même des acides libres qu'elles contiennent, constituent des eaux d'irrigations de qualité médiocre. Tels sont les motifs qui avaient engagé Nicklès à conseiller l'addition de la

1. Béchamp. *Journal de pharmacie et de chimie*, 1e série, 1866, t. III, p. 441.

chaux à la terre végétale de l'ancien rieth français afin de la rendre fertile en neutralisant les acides formés par la destruction du ligneux.

## CHAPITRE XXXIV

### MATIÈRES ORGANIQUES AZOTÉES EN GÉNÉRAL

Les substances qui vont nous occuper maintenant, par leur origine, leur nature et surtout par les transformations qu'elles subissent de la part des agents extérieurs et de l'eau elle-même, ont beaucoup plus attiré l'attention des hydrologistes que les précédentes.

Plusieurs travaux ont surgi à cette occasion, et nous pouvons dire que si la lumière n'a pu encore pénétrer fort avant dans l'origine et le mode de génération de toutes ces matières, on est cependant arrivé, dans le cours de ces dernières années, à des résultats du plus haut intérêt en ce qui concerne tant leur nature que leurs variétés.

Lorsqu'on parcourt les écrits des auteurs anciens, on voit que les différentes matières organiques azotées, organisées ou non, sont toujours signalées sous les noms de *bitume*, *matière bitumineuse*, *matière grasse :* en voici l'historique.

En 1742 un médecin anglais, sir Meighan, fait connaître le premier que les eaux de Baréges contenaient une matière végétale particulière, qu'il croit identique à la matière glaireuse observée déjà dans plusieurs eaux minérales sulfurées des Pyrénées.

Quelques années plus tard, Théophile Bordeu, soit dans ses lettres [1], soit dans la préface des observations d'Antoine Bordeu, son père, désigne sous le nom de *glaires* la matière organique et gélatineuse des Eaux-Bonnes. Ce praticien, auquel la science hydrologique est redevable d'observations très-remarquables, la compare à du blanc d'œuf ou à des glaires, ayant tantôt une composition graisseuse, tantôt dérivant du soufre, et qui a la propriété de s'enflammer lorsqu'on la chauffe à l'air

1. Théophile Bordeu. *Lettres contenant des essais sur l'histoire des eaux minérales de Béarn*, etc. Amsterdam, 1746.

et à une température élevée. Bordeu fit, en outre, l'observation que les glaires des Eaux-Bonnes ne se développaient que dans les eaux sulfurées, et que l'élément sulfuré, une température variant de + 44 à 50° cent., l'accès de l'air et la présence d'un principe azoté étaient nécessaires à leur production.

De Secondat [1] émit peu de temps après l'opinion que la substance organique qui se forme à l'air dans la source bouillante de Dax était un végétal, qui prit dès ce moment le nom de *fucus thermalis*.

L'existence de cette matière n'échappa pas à la sagacité de Bayen; aussi, dans ses belles expériences sur les eaux de Bagnères-de-Luchon, en fit-il un examen particulier qui lui démontra que par les produits volatils et empyreumatiques qu'elle dégage lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur dans un appareil distillatoire, elle venait se ranger parmi les produits organiques. Bayen, se basant autant sur les propriétés physiques que sur la composition chimique de cette substance, la désigne sous le nom de *flocons soyo-gélatineux*. Mais il vit encore que les eaux de Bagnères-de-Luchon renfermaient deux matières organiques particulières : l'une bitumineuse, l'autre de nature grasse. Il explique leur origine par les végétaux minéralisés enfouis dans le sein de la terre et servant d'aliment aux incendies souterrains : ce serait par suite de la combustion du bitume que la matière grasse prendrait naissance.

Gimbernat eut aussi l'occasion de remarquer que les eaux sulfurées n'avaient pas seules le privilége de produire ces matières organiques. Dans ses recherches sur les eaux d'Ischia, il signale l'existence d'une matière gélatineuse à laquelle il applique le nom de *zoogène*.

Nous passerons sous silence les observations de Vaucher, de Campardon et de plusieurs autres expérimentateurs, qui, tout en confirmant les faits avancés par leurs devanciers, ajoutèrent peu de chose à la connaissance et surtout à l'origine de la matière organique azotée et insoluble des eaux.

Vauquelin, analysant les eaux de Plombières, essaye de prouver que la matière onctueuse qui se développe dans ces sources n'est pas de nature bitumineuse, comme le pensaient quelques

1. *Mémoires* de Trévoux, 1747.

expérimentateurs. Il la considère comme une substance animale ayant la plus grande analogie avec l'albumine ou la gélatine animale; mais il ne la croit pas propre aux eaux de Plombières car il avait eu déjà l'occasion de l'observer dans les eaux d'Ussat et d'Ax. Il émet cependant l'opinion que celle de Plombières était tenue en dissolution à la faveur de l'alcali, tandis que celles d'Ussat et d'Ax étaient à l'état concret. Vauquelin, se basant sur l'origine de cette substance, lui a donné le nom de *matière animale* ou *végéto-animale*.

Chaptal, reprenant en 1807 les analyses des eaux minérales d'Ussat et d'Ax, a formulé les mêmes conclusions que Vauquelin.

La question qui nous occupe, abandonnée pendant plusieurs années, a été reprise avec beaucoup d'éclat par Anglada. Cet observateur sut très-bien distinguer la matière organique soluble d'une autre se présentant sous la forme gélatineuse, et qu'il désigne sous le nom de *glairine*. Il préfère ce nom à tous les autres indiqués jusqu'alors, et il la regarde comme une matière *pseudo-organique*.

Presque dans le même temps, Longchamp, qui se livrait à l'étude des eaux sulfurées des Hautes-Pyrénées, trouva à la matière organique, ou glairine, d'Anglada des différences qui lui firent supposer qu'elle ne devait pas être confondue avec celle des autres stations hydro-minérales. Comme il l'avait observée pour la première fois dans l'eau de Baréges, il l'inscrivit sous le nom de *barégine*, nom qui existe encore très-souvent dans le langage hydrologique. A l'exemple de Vauquelin, Longchamp attribue à la barégine une origine animale. Jusqu'alors il avait regardé cette substance comme essentiellement propre aux eaux sulfurées; mais l'examen ultérieur qu'il fit des matières organiques de Néris, Plombières et Bourbon-l'Archambault modifièrent sa première manière de voir, et alors il comprit sous le nom générique de barégine les matières organiques azotées qui se développent dans les eaux de toutes ces stations.

Fontan fit, en 1838, de la matière organique des eaux minérales sulfurées l'objet d'une thèse qui attira vivement l'attention du monde savant. S'armant du microscope, Fontan prouva que dans les eaux sulfurées, et à l'exclusion de toutes les autres, il existait une substance sous la forme de filaments, glaireuse

au toucher, d'aspect blanchâtre tant qu'elle n'a pas reçu l'action directe de la lumière, bleuâtre ou roussâtre lorsqu'elle a été exposée pendant quelque temps à l'air, organisée, en un mot une véritable production végétale, qu'il rangea dans l'ordre des conferves. Fontan, considérant cette substance comme propre aux eaux sulfurées, lui a appliqué le nom de *sulfuraire*. Disons aussi, pour être exact, que dès 1836 Armand Séguier avait signalé la sulfuraire telle qu'elle a été décrite par Fontan.

M. Lambron [1], suivant la voie si bien tracée par Fontan, a divisé la matière organique des eaux de Bagnères-de-Luchon en trois groupes distincts, suivant la forme sous laquelle on l'observe dans les eaux. Ainsi, il a donné à la matière organique azotée en solution le nom d'*hydrose;* à la matière amorphe, concrète et tenue en suspension, celui de *sulfurine;* à celle à l'état confervoïde le nom de *sulfuraire*, et à la partie décomposée de celle-ci, qui se dissout dans les eaux, le nom de *sulfurose*. De plus il considère la sulfuraire comme une plante qui, par sa composition, donne naissance à la sulfurine.

M. Cazin [2], qui s'est particulièrement occupé de la matière organique des eaux sulfurées de Bagnères-de-Luchon, était déjà arrivé de son côté à des résultats très-dignes d'intérêt.

Cet observateur décrit également trois espèces de matières organiques : l'une, à laquelle il donne le nom de *sulfurhydrine*, correspondant à la pyrénéine de Fontan, à l'hydrose de M. Lambron, et qui se trouve dissoute dans l'eau. Cette matière accompagne l'eau minérale dans toutes les réactions qu'on lui fait subir, et le microscope est impuissant à la déceler. Suivant M. Cazin, elle serait propre aux eaux sulfurées primitives, dont elle formerait un élément constituant et doué comme elle d'une sorte de vitalité.

La seconde espèce, déposée par les eaux, forme deux variétés, dont l'une, la *sulfomucose*, est désignée sous le nom de sulfurine par M. Lambron; de substance gélatineuse amorphe, par Fontan, et de glairine muqueuse, par Anglada. L'autre, la *sulfodiphthérose*, est assez ordinairement mélangée avec la précédente et se rapporte probablement à celle que Anglada a désignée sous le nom de glairine membraneuse. Elle se pré-

1. Lambron. *Annales de la société d'hydrologie médicale de Paris*, t. I.
2. E. Cazin. *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. XXVIII.

sente sous la forme de pellicules ou de membranes excessivement minces, d'une coloration qui varie entre le gris clair, le gris noirâtre et le noir.

Enfin la troisième espèce serait la sulfuraire de Fontan. Elle se développe en filaments tubuleux, parfaitement blancs, flottant dans l'eau par leur extrémité libre. Elle serait, suivant ce dernier, aussi propre aux eaux sulfurées primitives qu'aux eaux accidentelles.

La matière organique azotée insoluble et les conferves des eaux minérales sulfurées ont eu le privilége d'attirer plus souvent l'attention des micrographes que celles des eaux minérales ordinaires. Il y avait évidemment une lacune à combler en ce qui concerne le mode d'organisation des conferves appartenant aux eaux minérales absolument privées d'acide sulfhydrique ou de sulfures. C'est ce que MM. de Laurès et Becquerel ont fait dans un intéressant travail sur les conferves de Néris [1].

MM. de Laurès et Becquerel ont suivi avec beaucoup d'attention le développement des conferves qui se forment avec le temps dans les bassins de réfrigération aujourd'hui disparus, des eaux de Néris, et ils virent que ce végétal s'organisait de deux manières différentes, suivant la température du milieu où il était placé. Ainsi, tandis que la première variété se rencontrait dans les bassins dont la température oscillait entre 42 et 48 degrés, la seconde prenait naissance seulement dans les bassins qui contenaient de l'eau variant de 20 à 45 degrés.

Est-il possible de confondre la matière organique et organisée des eaux sulfurées avec celle provenant des eaux qui sont privées, ou à peu près, d'acide sulfhydrique et de sulfure? Tel n'est pas l'avis de tous ceux qui se sont livrés avec soin à l'examen des questions que nous passons en ce moment en revue, et en particulier de M. Aulagnier [2].

M. Aulagnier comprend sous le nom de *barégine* toutes les matières organiques des eaux sulfurées, et sous le nom de *viridine* toutes les conferves vertes des eaux non sulfurées. Ce praticien a fait ressortir toutes les différences que ces sub-

1. De Laurès et Becquerel. *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, t. I, 1854.

2. Aulagnier. *Recherches sur la glairine ou barégine des eaux minérales.* (*Bulletin de l'Académie de médecine*. Paris, 1857, t. XXII, p. 1226.)

stances ont entre elles, comme différences d'origine et d'habitation; différences de formes, de pesanteur spécifique, de situation et de conservation, et différences matérielles ou microscopiques.

En effet, les dissemblances physiques si grandes qui existent entre la matière organique azotée soluble et surtout insoluble des eaux sulfurées, et celle qu'on rencontre dans les eaux bicarbonatées, sulfatées et chlorurées, mettent hors de doute que la première possède un cachet tout particulier que l'on chercherait vainement ailleurs. Il est même à croire que lorsque la phycologie aura fait plus de progrès, on arrivera à démontrer que si beaucoup d'algues paraissent identiques au premier abord, elles diffèrent considérablement entre elles sous le rapport de leur organisation.

# CHAPITRE XXXV

## MATIÈRE ORGANIQUE AZOTÉE SOLUBLE

La petite quantité de matière organique soluble comparée à la somme des principes salins et à la masse de liquide que contiennent les eaux en général; la difficulté de l'isoler des substances minérales avec lesquelles elle semble s'unir intimement; enfin l'absence de caractères suffisants pour la reconnaître d'une manière certaine, font que, le plus ordinairement, les chimistes se sont contentés de la signaler, sans pouvoir en indiquer et la constitution exacte et l'origine. Toujours on a conclu à son existence, parce que le résidu de l'évaporation de plusieurs litres d'eau exposé graduellement à l'action de la chaleur se colorait en brun ou en noir, et que les produits volatils répandaient une odeur ayant quelque analogie avec les matières animales chauffées à une température élevée.

### § Ier. — Matière organique azotée soluble des eaux douces.

Peu de chimistes ont porté leur attention sur la matière organique que les eaux de pluie empruntent à l'atmosphère. C'est à elle que Zimmermann et Brandes ont donné les noms de *ré-*

*sine*, de *pyrrhine*, de *mucus*, mais sans chercher à en faire connaître la composition.

M. Bineau [1] a démontré que le produit de l'évaporation de l'eau de pluie recueillie à l'Observatoire de Lyon prenait une teinte jaune fauve provenant de la présence d'une matière organique azotée dont une partie se volatilisait en répandant une odeur empyreumatique. Il résulte encore de ses recherches que l'eau de pluie des villes est moins chargée de ce principe que l'eau recueillie à la campagne, et que la neige et les pluies d'hiver sont également chargées de matière organique azotée ayant les mêmes propriétés que celle contenue dans les pluies d'été.

Nous avons assez insisté sur les matières organiques azotées et solubles des eaux stagnantes de puits, de citernes et de mares pour que nous y revenions encore ici.

Les ruisseaux, les rivières et les fleuves, réceptacles naturels de toutes les eaux qui s'épanchent sur la surface de la terre, contiennent toujours des matières organiques solubles qui varient, quant à la nature, et à la quantité, suivant que les premières ont eu le contact plus ou moins prolongé des substances végétales et animales.

Ces matières, sur la nature desquelles le chimiste ne possède encore que des données très-incertaines, sont, sans aucun doute, constituées par les produits résultant de la décomposition du ligneux et des substances animales. Cependant il paraît certain que sous l'influence de l'oxygène atmosphérique, ces matières organiques subissent une véritable combustion qui a pour effet de produire, entre autres substances solubles, de l'ammoniaque dont l'analyse constate facilement la présence en quantité variable suivant les saisons.

MM. Boutron et O. Henry, qui ont fait l'analyse des eaux qui alimentent les fontaines publiques de Paris, ont vu que l'eau de la Seine contenait plus de matière organique soluble en aval qu'en amont. Ce résultat s'explique de lui-même et doit même s'observer non-seulement avec l'eau de la Seine, mais encore avec tous les cours d'eau situés près des grandes villes. A la sortie de ces dernières, les eaux se sont chargées des ma-

1. Bineau. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, 1861, t. XLII, p. 428.

tières étrangères que leur déversent les égouts, les établissements de bains, les corroieries, etc., toutes substances qui entrent pour une certaine part en solution, tandis qu'une autre portion est entraînée en suspension et va produire le limon sur des points quelconques du rivage.

## § II. — Matière organique azotée soluble des eaux minérales.

Comme les eaux douces, beaucoup d'eaux minérales, à quelque classe qu'elles appartiennent, renferment de la matière organique azotée soluble. Certaines d'entre elles, placées dans la la classe des eaux sulfurées, en contiennent une proportion assez grande pour communiquer de l'onctuosité à la peau.

D'où vient cette matière? quelle est sa nature? quel rôle joue t-elle dans la formation de la matière organisée ou confervoïde? Telles sont les questions que nous allons aborder, en relatant les diverses hypothèses émises jusqu'à ce jour par les auteurs.

En traçant l'historique des matières organiques azotées, en général, nous avons dit que Bayen avait reconnu dans les eaux de Bagnères-de-Luchon la présence d'une matière organique soluble qui tire son origine de végétaux minéralisés enfouis dans le sein de la terre.

Vauquelin, également, ne paraît pas éloigné de croire qu'en traversant les couches inférieures de la terre, les eaux de Plombières entraînent avec elles des substances qui ont appartenu autrefois à des corps organisés et sans doute à des animaux dont les restes, quand ils sont exactement privés du contact de l'air, se conservent, comme on sait, pendant très-longtemps. Chaptal trouve à celle d'Ussat, la plus grande ressemblance avec l'albumine végétale.

Dans une série de mémoires fort remarquables sur les eaux des Pyrénées, Anglada [1] montre que toutes celles-ci, froides ou chaudes, contiennent une proportion variable de matière organique qu'il divise en deux parties, l'une soluble et l'autre insoluble. Il envisage la première, la seule qui nous occupe

1. Anglada. *Mémoires pour servir à l'histoire générale des eaux minérales sulfureuses et des eaux thermales.* Paris, 1827, 2 vol.

dans ce chapitre, comme ayant uniquement les apparences d'une origine organique et, comme il l'a trouvée dans toutes les eaux sulfurées soumises à son examen, il croit « qu'elle se rattache dans sa formation au mode d'élaboration qui, dans les entrailles de la terre, fait éclore les eaux sulfureuses. »

Longchamp, dans son travail sur la source ferrugineuse de Luxeuil, fit la remarque que l'eau minérale prise au griffon était parfaitement limpide et transparente, mais qu'après deux jours d'exposition à l'air, elle prenait une teinte couleur de chair et devenait gélatineuse : d'où il conclut que l'eau qui sort du sein de la terre contient une matière organisante soluble qui, par le fait d'une génération ultérieure, donne naissance à la matière organisée.

Fontan [1] fait observer que toutes les eaux sulfurées, à base de sulfure de sodium ou primitives, renfermaient une matière organique azotée soluble qu'il désigne sous le nom de *pyrénéine soluble*. Relativement à l'origine de cette dernière, Fontan estime qu'il n'est pas possible d'admettre qu'elle provienne de la décomposition des conferves pouvant vivre dans le sein de la terre. Il a quelque lieu de croire qu'elle se forme dans les eaux.

Comme ses devanciers, M. Filhol a reconnu l'existence d'une matière organique azotée soluble dans les eaux pyrénéennes. Ce chimiste attribue l'origine de cette substance à des matières organiques existant sur la surface de la terre et qui sont entraînées par les infiltrations d'eaux douces dans les sources minérales. Pour M. Filhol, les matières organiques ne peuvent pas pénétrer à une profondeur considérable, car en contact avec certains principes minéralisateurs et sous l'influence d'une températures élevée, elle ne tarderaient pas à se décomposer. D'où il résulte que toute eau non pourvue de matière organique qui pénètre dans l'intérieur de la terre a toutes les chances pour en sortir dépouillée.

M. Lambron est d'avis que la matière organique azotée soluble des eaux sulfurées est identique à celle qui existe dans les eaux potables et dans les eaux courantes, et qui se précipite avec le temps sur les pierres et dans le lit des rivières. Il

1. Fontan. *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées*, etc. Paris, 1853, 2e édition.

croit encore qu'elle doit être distinguée de la matière végéto-animale soluble ou concrète que produit la sulfuraire lorsqu'elle se décompose. M. Lambron propose pour cela de lui donner, comme nous l'avons vu, le nom d'hydrose, et de réserver le nom de sulfurose à celle qui résulte de la décomposition de la sulfuraire.

M. Cazin donne, avons-nous dit, le nom de *sulfurhydrine* à la matière organique azotée soluble des eaux sulfurées, mais il pense qu'il faut faire une distinction entre celle qui provient des eaux sulfurées jaillissant des terrains primitifs, et celle des terrains secondaires et tertiaires.

Dans les eaux des terrains primitifs, la matière organique soluble « constitue avec l'eau un être unique doué d'une sorte de vitalité, prenant naissance en même temps qu'elle, et sous les mêmes actions qui déterminent sa formation, par une association directe et simultanée de leurs éléments. Dans les eaux des terrains secondaires ou modernes, la matière organique soluble est accidentelle, comme leur minéralisation, et, suivant les individualités ; elle provient vraisemblablement soit des actions chimiques complexes qui peuvent se produire à des températures et sous des pressions quelquefois considérables, entre des azotates, des composés ammoniacaux et des minéraux d'origine organique (hydrocarbures, bitumes, lignite, etc.), soit tout simplement de la décomposition, au voisinage de la surface terrestre, des corps organisés récemment ou anciennement privés de vitalité que les eaux pluviales dissolvent en partie et entraînent à travers les couches perméables, soit enfin de toutes ces causes réunies. »

Nous croyons en avoir dit assez pour prouver que si la présence d'une matière organique azotée et soluble dans les eaux minérales ne peut être mise en doute, les expérimentateurs sont loin d'être parfaitement d'accord sur son origine. A cet égard on ne peut en réalité qu'établir des conjectures.

Voyons maintenant les propriétés particulières qu'elle communique aux eaux minérales lorsqu'elle s'y trouve en quantité minime ou en quantité notable.

Dans le premier cas, les eaux ne possèdent aucune propriété particulière qui permette de reconnaître *de visu* l'existence d'une matière organique soluble; c'est seulement, comme nous

le verrons plus loin, en opérant avec le produit de la concentration que l'on arrive à la déceler d'une manière sinon certaine, du moins très-approximative. On remarque cependant que les eaux qui en sont imprégnées, abandonnées à elles-mêmes pendant un certain temps dans des vases fermés, acquièrent une odeur désagréable et sensiblement sulfurée.

Les eaux minérales, au contraire, riches en matière organique azotée soluble, communiquent quelquefois à la peau une onctuosité qui varie suivant la proportion de la substance organique, la température et le degré de minéralisation de l'eau.

Quelle que soit la puissance d'un microscope, on ne parvient jamais à découvrir la plus légère trace de matière organique; mais si on fait évaporer quelques gouttes d'eau sur une lame de verre et si on examine le résidu à l'aide de cet instrument, on observe un enduit très-mince ayant la plus grande ressemblance avec l'albumine soluble et solidifiée.

Abandonnées à l'air, les eaux, surtout thermales, notablement chargées de matière organique azotée soluble finissent par se troubler sensiblement et par déposer, sous la forme d'un limon qui tapisse le fond, les parois et les canaux servant à leur écoulement, une certaine partie de cette substance, que viennent modifier les agents atmosphériques.

D'après quelques auteurs, ce serait ce premier dépôt qui donnerait naissance aux conferves dont nous parlerons plus loin.

### § III. — Matière organique azotée soluble des eaux de mer.

Quoique les chimistes se soient peu préoccupés de déterminer la nature de la matière organique existant dans l'eau des mers, nous croyons cependant pouvoir la considérer comme azotée. Recevant perpétuellement toutes sortes de substances organiques, animales et végétales par ses affluents; dissolvant sans cesse les matières qui se décomposent dans son milieu, on comprend facilement que l'eau qui baigne les plages, et surtout celle encaissée dans les ports, doit être plus chargée de matières organiques que celle qui est au large. N'est-il pas notoire que les ports de la Méditerranée, là où le renouvellement de l'eau n'a pas lieu ou ne s'opère que difficilement, sont plus insalubres

que ceux de la Manche par exemple, où le flux et le reflux entraînent et dispersent au loin toutes les substances qui tendent à se corrompre?

# CHAPITRE XXXVI

## MATIÈRE ORGANIQUE AZOTÉE INSOLUBLE

### § Ier. — Matière organique azotée insoluble des eaux douces.

L'opinion la plus accréditée est que la matière organique azotée et insoluble des eaux douces a pour origine celle qui se trouve à l'état de solution : mais à celle-ci il convient d'en joindre une seconde qui n'est pas la moins importante, c'est celle qui, en suspension dans l'eau et que l'œil ne peut pas toujours apercevoir avec certitude, se précipite lorsque par suite du repos et de l'évaporation spontanée d'une partie du liquide, les molécules viennent à se réunir.

Les eaux douces de neige et de pluie ne sont pas toujours exemptes de matières organiques insolubles. Souvent, après les avoir abandonnées au repos, elles déposent des matières brunes ou noirâtres empruntées à l'atmosphère, et dans lesquelles des principes minéraux entrent pour une large proportion.

Les eaux de sources et de puits à eau vive, placées dans de bonnes conditions, laissent rarement déposer de la matière organique insoluble; toujours celle-ci y est à l'état soluble.

Les eaux courantes et surtout les eaux stagnantes donnent souvent naissance à cette substance, se révélant par l'enduit onctueux et glaireux qui recouvre le sable, les cailloux, les pierres et enfin les corps solides situés dans le fond des ruisseaux, des rivières et des fleuves. C'est elle qui produit en partie la vase ou le limon des eaux stagnantes et la matière gélatineuse des galets de la mer.

La substance qui nous occupe ici est blanche ou légèrement grisâtre dans l'origine, mais elle ne tarde pas à acquérir des colorations qui varient du gris foncé au noir, suivant le temps qu'elle a mis à se déposer, l'intervention de l'oxygène de l'air,

les saisons, et suivant enfin qu'elle est imprégnée de matières minérales parmi lesquelles se font remarquer des sulfures.

### § II. — Matière organique azotée insoluble des eaux minérales (glairine).

Sans parler des acides crénique et apocrénique que nous savons déjà se précipiter à l'état insoluble en combinaison avec l'oxyde ferrique de la plupart des eaux minérales ferrugineuses, presque toutes les eaux, sans distinction de classe et d'origine, déposent avec le temps des principes organiques azotés insolubles qui, avec des sels peu stables, tapissent l'orifice des puits, les parois intérieures des réservoirs, enfin les canaux servant à leur aménagement et à leur écoulement au dehors.

Ces matières peu étudiées dans les eaux bicarbonatées, sulfatées et chlorurées, ont reçu au contraire des développements très-intéressants dans les eaux sulfurées. Aussi n'aurons-nous à nous occuper que de celles de cette dernière classe.

La substance organique azotée et inorganisée des eaux sulfurées possède des colorations très-variables et tout à fait en rapport avec la nature de l'eau dans laquelle elle s'est produite. Comme celle des eaux douces, elle varie du blanc au blanc grisâtre et au noir.

Elle a reçu aussi des noms rappelant son origine : ainsi Fontan la désigne sous le nom de *pyrénéine déposée* ou *substance gélatineuse amorphe;* Longchamp, *barégine deuxième variété ;* Anglada, *glairine muqueuse* ou *membraneuse;* M. Lambron, *sulfurine*, et M. Cazin *sulfomucose.*

Toutes ces dénominations appliquées à des matières d'aspects, en effet, différents ne sauraient demeurer plus longtemps dans le langage hydrologique après les importants travaux de MM. Cazin et Léon Soubeiran sur les matières organiques des eaux sulfurées des Pyrénées. Ces auteurs ont montré que les conferves telles que la sulfuraire avaient pour origine la matière organique amorphe, laquelle à son tour provenait de la matière organique azotée que ces eaux contiennent.

C'est pour ce motif qu'avec M. L. Soubeiran nous réserverons le nom générique de *glairine* pour spécifier la matière organique azotée amorphe des eaux, parce que sauf sa coloration

qui est très-diverse, elle possède toujours dans les eaux minérales où on la rencontre, l'aspect de glaires d'origine animale.

La glairine, dans son état le plus primitif, n'a pas encore les rudiments d'une organisation quelconque, mais elle contient certainement le germe qui se développera un jour avec des caractères très-différents suivant le milieu où la nature l'aura placée. Telle est, à n'en pas douter, l'origine de ces nombreuses variétés d'hydrophites qui prennent naissance non-seulement dans les eaux minérales sulfurées, mais encore dans les eaux thermales comme celles de Néris, de Bourbon l'Archambault, etc.

Nous allons appuyer cette observation par la transformation de la glairine des sources de Bagnères-de-Luchon en une substance véritablement organisée, ainsi qu'il résulte des expériences de M. Cazin.

L'eau de Bagnères-de-Luchon contient deux variétés bien distinctes de matière organique inorganisée et insoluble. La première, ou la *sulfomucose*, qui, d'après M. Cazin, mérite seule le nom de *glairine*, se présente sous la forme de filandres, de flocons, de magma glaireux, le plus souvent parfaitement transparents et tout à fait comparables à des glaires d'œufs, à du mucilage épais de graine de lin incomplétement suspendu dans un liquide, à l'humeur vitrée de l'œil, à du frai de grenouille, à de la gelée animale ou végétale incomplétement dissoute. Sa coloration varie du blanc opalin au brun, coloration qui est due aux matières étrangères qu'elle renferme à l'état d'interposition.

M. Cazin a mis hors de doute que cette matière était susceptible d'acquérir une organisation particulière, car abandonnée à elle-même dans un flacon fermé, mais contenant de l'air, elle a présenté au microscope des filaments transparents, très-ténus, réticulés, anastomosés, engagés dans la gangue muqueuse et semblant sortir de nodules globuleux, plus opaques à leur centre, disséminés çà et là, les uns isolés, les autres en groupes irréguliers.

La seconde, ou la *sulfodiphthérose*, est toujours opaque et sous la forme de pellicules ou de membranes très-minces, habituellement repliées sur elles-mêmes ou contournées en divers sens, d'une couleur variable entre le gris clair, le gris ver-

dâtre, le vert noirâtre et le noir. Lorsque ces pellicules sont en masse, elles figurent assez bien des débris de papier blanc, gris ou noir, très-mince et non collé, qu'on aurait agités dans un flacon avec de l'eau.

La sulfodiphthérose ou matière organique azotée membraneuse, occupe souvent dans les eaux de Bagnères-de-Luchon la partie supérieure du liquide, et au-dessus de la sulfomucose, sous la forme de feuilles minces. M. Cazin suppose que c'est la sulfomucose qui, par une cause accidentelle, se convertit de la sorte en sulfodiphthérose. Cette transformation serait due à l'action de l'air et à une véritable déshydratation qui la ferait ainsi contracter sur elle-même.

Examinés au microscope, certains échantillons de sulfodiphthérose laissent apercevoir une grande quantité de cristaux de soufre transparents, représentant les uns des prismes obliques à base rhomboïdale, les autres des octaèdres allongés. Les prismes obliques après un certain temps passent à la forme octaédrique, d'après des observations ultérieures de M. Cazin. Après quelques mois de conservation dans un flacon incomplétement rempli, cette substance a montré à cet auteur des traces incontestables d'organisation, caractérisées par des filaments réticulés qui ont la même contexture, que ceux observés déjà avec la sulfomucose ancienne. Ces filaments sont, sans aucun doute, les rudiments de la matière organisée, que nous allons faire connaître tout à l'heure, car Fontan avait déjà observé que la substance gélatineuse (pyrénéine amorphe), exposée au contact de la lumière et dans des vases incomplétement remplis de l'eau de la source, produisait avec le temps des granules à peine perceptibles, qui finissent par donner naissance à des filaments blancs et très ténus.

M. Cazin n'hésite pas à conclure que lorsque la glairine s'est transformée en sulfodiphthérose ou en produits analogues elle doit être classée, comme la sulfuraire parmi les végétaux confervoïdes.

M. Léon Soubeiran qui a étudié avec beaucoup de soin la glairine que l'on trouve dans toutes les eaux sulfurées des Pyrénées s'exprime ainsi :

« L'aspect physique de la glairine est très-susceptible de varier. Il tient souvent aux circonstances physiques dans les-

quelles elle s'est formée, aux corps étrangers qui s'y sont mélangés; on la voit diversement colorée par des sulfures ou des matières étrangères. Elle est muqueuse, filandreuse, membraneuse, compacte, stalactiforme, et dans bien des cas on a pu constater les circonstances qui ont déterminé ces modifications dans sa forme; c'est la surface lisse ou rugueuse des parois de la source, la couche d'eau plus ou moins profonde où elle s'est déposée. Le contact de l'air a sa part d'influence, et aussi le mélange accidentel des eaux chaudes et des eaux froides. La température de la source vient apporter aussi sa part dans ces modifications; la glairine des eaux très-chaudes ayant plus de tendance à prendre la forme filamenteuse et à se colorer en rouge, tandis que le dépôt des sources peu chaudes se montre plus habituellement sous la forme d'une matière d'un blanc mat et de consistance pulpeuse. Mais ce ne sont là que des modifications dans le mode d'agglomération que l'on pourrait tout au plus admettre comme des variétés d'une substance au fond toujours identique ; et c'est en effet, la seule conclusion qu'il serait possible de tirer, si l'on ne se trouvait pas en présence des observations qui nous montrent la glairine se modifiant peu à peu dans sa structure, et après avoir été simple agrégat chaotique, suivant l'expression de Turpin, se remplir d'abord de granules et s'organiser bientôt après en filaments réticulés et anastomosés [1]. »

MM. Béchamp et Saint-Pierre ont analysé d'une manière spéciale la matière glaireuse déposée dans les eaux sulfurées de Molitg (Pyrénées orientales) et ils ont trouvé qu'elle avait la composition suivante [2] :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Eau | | | | 94,40 |
| Résidu solide 5,60 | Partie minérale.. | 3,25 | Graviers | 2,38 |
| | | | Silice soluble dans la potasse.. | 0,52 |
| | | | Sels solubles, fer | 0,35 |
| | Partie organique | 2,35 | Matière glucogène | 0,28 |
| | | | Matière précipitée par le chlorure de baryum<br>Matière azotée précipitée par l'ammoniaque.<br>Perte | 2,07 |

1. J. L. Soubeiran. *Essai sur la matière organisée des sources sulfureuses des Pyrénées.* Paris, 1858.
2. Béchamp et Saint-Pierre. *Montpellier médical,* mars 1861.

MM. Béchamp et Saint-Pierre considèrent qu'il existe dans les glaires des eaux de Molitg une matière glycogène, plus ou moins analogue au ligneux et susceptible de fermenter avec la levûre de bière.

## CHAPITRE XXXVII

### MATIÈRE ORGANISÉE OU CONFERVES

Nous venons de voir la matière organique azotée et soluble des eaux se déposer sous l'influence de causes diverses, donner lieu à la matière organique inorganisée ou glairine, et celle-ci à son tour, avec le temps et dans des conditions spéciales, se convertir en matière organisée.

S'il est fort difficile d'assigner, soit en botanique, soit en chimie, une place quelconque aux deux premières, il en est autrement de celle qui est douée d'une véritable organisation. C'est maintenant à l'histoire de cette dernière que nous allons nous livrer, tout en élaguant le plus possible ce qui appartient exclusivement au domaine de la botanique.

Dans les eaux douces stagnantes, et dans nombre de sources minérales, on observe assez souvent une identité parfaite dans la substance organique et végétante; mais il en est d'autres aussi qui jusqu'à ce jour n'ont pas été signalées ailleurs.

La botanique nous enseigne que toutes ces espèces, pour lesquelles on a imaginé des noms particuliers tirés du lieu où on les a observées pour la première fois, pouvaient être rangées dans la classe des algues ou phycées, et dans l'ordre des confervoïdes. Elles sont surtout fournies, du moins jusqu'à présent, par la famille des confervacées, des nostochinées, des ulvacées, qui comprennent les oscillariées, les nostochs, les anabaines et les ulothrix. Laissant donc à chaque observateur le soin de désigner par un nom particulier la matière organisée que l'on croit propre à certaines eaux, nous nous contenterons pour le sujet que nous traitons ici de l'inscrire sous le nom générique de *conferves*.

### § Ier. — Conferves des eaux douces.

Ainsi que nous l'avons dit dans le chapitre précédent, la glairine finit avec le temps par acquérir une organisation véritable. Mais en est-il de même de l'origine des matières organisées, tant végétales qu'animales, que l'on rencontre dans les eaux douces, principalement stagnantes ? C'est là, on le comprend, un problème dont la solution est assez difficile. En effet, dans ces dernières, les sporules ont pu provenir du sol et même de l'atmosphère. Ces germes microscopiques qui parcourent l'espace, trouvant à la fin un milieu propice à leur évolution, ont pu se développer et produire toutes ces substances vertes qui tapissent le fond des étangs, des mares, enfin de toutes les eaux douces qui ont peu ou pas d'écoulement. Tout ce que l'on sait, c'est que les eaux douces distillées avec les plantes, abandonnées à elles-mêmes dans des flacons bouchés, renferment une matière organique azotée soluble, qui se précipite avec le temps sous la forme de glaires, et dans lesquelles le microscope découvre des filaments. Mais toute organisation semble s'arrêter là, du moins nous ne sachions pas que dans les eaux douces, placées dans une semblable condition, l'on ait signalé encore la présence de conferves comparables à celles des eaux minérales. Le mode d'agir de la matière organique azotée et amorphe des eaux douces ne serait donc pas le même que celui des eaux minérales, et de plus rien ne prouve, comme nous venons de le dire, que les conferves de celles qui ont le contact de l'air, n'ont pas emprunté leurs sporules à l'atmosphère.

Les eaux douces stagnantes soumises à une température toujours supérieure à 0° et aux radiations lumineuses et solaires commencent par se troubler, puis prennent une teinte verte plus ou moins prononcée. C'est alors qu'apparaissent tous ces végétaux aquatiques sur le nombre desquels la botanique est loin d'avoir dit son dernier mot; mais il se développe aussi d'autres matières organisées, paraissant tenir aussi bien du règne végétal que du règne animal : tels sont les animalcules ou infusoires.

M. Morren, qui a fait des matières organiques végétales et animales des eaux stagnantes l'objet d'une étude très-

suivie, [1] a observé que la coloration verte provenait de plusieurs espèces de conferves et d'animalcules monadaires verts, presque d'une seule espèce, l'enchélide monadaire de Bory de Saint-Vincent. Quant à la teinte rouge que possèdent certaines eaux stagnantes, M. Morren l'attribue à un autre animalcule d'un beau rouge carminé (*trachelemonas volvocina*), qu'il est arrivé à faire reproduire à volonté en plaçant quelques gouttes d'eau rouge dans de l'eau de puits filtrée.

Suivant cet auteur, les conferves vertes, les animalcules verts et rouges des eaux douces stagnantes, décomposent avec une grande énergie, comme les végétaux d'un ordre plus élevé et sous l'influence des rayons lumineux, l'acide carbonique dissous dans l'eau.

M. Bineau [2] a aussi remarqué que les conferves qui se développent dans les eaux douces avaient la propriété de décomposer l'ammoniaque. Ses expériences ont porté sur l'eau de pluie conservée depuis quelque temps et dans laquelle il s'était formé des matières organiques végétales analogues à celles des eaux distillées. Il a vu alors que la décomposition de l'alcali avait lieu bien plus rapidement sous l'influence des rayons solaires qu'à la lumière diffuse ou à l'obscurité.

Voici, du reste, les conséquences que M. Bineau tire de ses recherches :

1° La démonstration du fait d'une absorption ou d'une décomposition de sels ammoniacaux effectuée par des plantes avec une intensité analogue à celle qui s'observe dans l'élaboration de l'acide carbonique, et n'ayant rien de comparable avec ce qui a été signalé jusqu'ici au sujet des matières salines, qu'on voyait généralement être absorbées bien moins abondamment que leurs dissolvants;

2° L'aptitude des algues à faire disparaître également les azotates des eaux au sein desquelles elles végètent, soit qu'elles s'assimilent directement l'azote de ces sels, soit qu'elles déterminent leur passage à l'état d'ammoniaque, prête à concourir à leur nutrition;

1. Morren. Recherches sur l'influence qu'exercent et la lumière et la substance organique de couleur verte souvent contenue dans l'eau stagnante. (*Annales de chimie et de physique*, 1841, t. I, p. 456).

2. Bineau. *Annales de chimie et de physique*, t. XLVI, p. 65, 1856.

3° L'efficacité que peut avoir la lumière pour faciliter l'élaboration des composés azotés par des végétaux verts aussi bien que celle de l'acide carbonique.

### § II. — Conferves des eaux minérales.

Les conditions essentielles pour que les conferves puissent se se développer dans les eaux minérales tiennent :

1° A une température donnée;

2° A la matière organique et inorganisée;

3° Aux éléments de l'air.

Comme tous ces états se trouvent réunis dans les eaux minérales thermales, il en résulte que c'est surtout dans ces dernières que les conferves existent en plus grande abondance et se développent avec le plus de rapidité. Mais si elles prennent naissance aussi bien dans les eaux minérales froides que dans les eaux thermales, une température trop élevée nuit complétement à leur génération. Ainsi on a pu voir que lorsque les eaux thermales marquaient plus de 60° C., les espèces végétales ne se formaient pas, et cependant les eaux contiennent bien une matière organique organisante, car si, par une cause ou par une autre, elles viennent à se refroidir, les conferves apparaissent.

La proportion, et la nature des principes minéralisateurs ne paraissent pas avoir d'influence sur leur génération, car on les retrouve aussi bien dans les sources faiblement minéralisées que dans celles qui le sont davantage.

Il est assez digne de remarque que les eaux minérales sulfurées et thermales ont plus que celles des autres classes la propriété de produire des conferves. Dans les premières, les végétaux, avec les caractères qui les distinguent, se développent aisément dans les réservoirs servant à l'aménagement des eaux; dans les secondes, au contraire, la matière organisée se rencontre le plus souvent sous la forme de plaques verdâtres qui tapissent le bord ou le fond des rigoles servant à leur écoulement; comme elles existent souvent à des distances assez éloignées de la source, on est en droit de supposer que les séminules proviennent autant du sol ou de l'air que de la transformation de la matière organique amorphe.

La formation des conferves est soumise à des anomalies que

les naturalistes n'ont pu encore expliquer. Ainsi, dans l'opinion de la plupart des hydrologistes, et c'est aussi la nôtre, ces substances végétales ne sont que des produits d'une génération aussi simple que possible, dont la matière organique fait seule les frais. Et cependant ce ne sont pas les eaux minérales les plus chargées de matière organique soluble qui sont le siége d'une plus abondante végétation cryptogamique. Il faut donc encore que des conditions spéciales se trouvent réunies, comme une température quelconque et des matières organiques solubles et amorphes particulières.

Toutes les eaux minérales froides et thermales ne donnent pas lieu à des conferves, circonstance qui ne permet pas de croire, comme le veut M. Filhol, que la matière végétante ait emprunté des sporules aux eaux douces et infiltrées du sol. Avec cette hypothèse, on ne s'expliquerait pas, en effet, pourquoi beaucoup d'eaux ayant et la même température et la même constitution en sont dépourvues. Il y a donc bien, dans celles qui jouissent de ce privilége, une matière organisante soluble qui leur est propre et capable, par suite des conditions que nous avons indiquées précédemment, de produire des végétaux cryptogamiques.

Les conferves des eaux ne subissent qu'en partie la loi qui préside à la génération. Ainsi, pendant que tout le règne végétal semble endormi lorsque la température de l'air s'abaisse, pour se réveiller ensuite lorsque celle-ci s'élève, la matière organisée des eaux thermales n'en continue pas moins à se développer, mais avec moins de vigueur, il est vrai. MM. de Laurès et Becquerel ont vu qu'à Néris, par exemple, il existait pour la conferve thermale une période de l'année (depuis le mois de mai jusqu'au mois de septembre), où la végétation était beaucoup plus active, mais qu'elle ne cessait pas entièrement pendant les autres mois, et cependant la température de l'eau qui les submerge est, comme partout ailleurs, constamment au même degré [1]. On ne peut expliquer cette circonstance que par l'intervention des rayons solaires qui facilitent l'organisation de la matière organique soluble et amorphe : 1° en décomposant l'eau, afin qu'elle puisse s'en approprier l'hydrogène

1. De Laurès et Becquerel. *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, 1854, t. I, p. 205.

et l'oxygène sous une forme déterminée par la nature; 2° en décomposant les principes azotés des eaux et peut-être même en facilitant l'absorption de l'azote atmosphérique; 3° enfin en décomposant de l'acide carbonique, afin qu'elle en assimile le carbone dissous ou bien répandu dans l'atmosphère. Tels sont, en effet, et chimiquement parlant, les éléments qui constituent la matière végétale de toutes les eaux minérales, mais dépouillées des substances étrangères (soufre, silice, oxyde de fer, etc.), qui n'y existent qu'accidentellement.

Voyons maintenant le rôle que l'air joue dans la production des conferves.

Nous croyons devoir rappeler que les eaux qui sourdent du sol n'entraînent jamais de matière organique solide, du moins en apparence, et que c'est seulement après un séjour plus ou moins long à l'air que l'on voit se développer dans l'eau ces curieuses végétations.

A les voir occuper continuellement les parois et le fond des réservoirs, en un mot être toujours submergées, on pourrait supposer que l'air n'est pas nécessaire à leur génération; mais il n'en est rien. Tout le monde sait que les eaux renfermées dans des conduites ou même des vases dans lesquels l'air n'a pas d'accès ne donnent pas de conferves, et que celles-ci, mises dans des vases avec de l'eau minérale elle-même, mais à l'abri du contact de l'air, ne se développent plus et finissent par se décomposer.

L'eau remplit donc le rôle d'intermède pour communiquer à la matière organique, encore à l'état rudimentaire, l'air indispensable à la nutrition de la plante.

M. Bineau a conclu de ses recherches que les conferves décomposaient les sels ammoniacaux et les azotates, afin de s'en approprier l'azote indispensable à la formation de l'albumine, principe dominant de ces plantes aquatiques, puis que cette absorption se faisait avec d'autant plus de rapidité qu'elles étaient soumises à une plus forte insolation. Mais comme la quantité d'azote contenue naturellement dans le végétal est toujours bien supérieure à celle dissoute dans l'eau, il est hors de doute, qu'à la manière des espèces végétantes d'un ordre plus élevé, les conferves puisent l'azote dans l'atmosphère. Du reste, si l'air ambiant n'était pas nécessaire pour développer la matière, on arriverait sans peine à la faire reproduire dans des

flacons complétement remplis d'eau : or c'est ce qui n'est pas; tout au plus parvient-on, ainsi que l'a vu M. Cazin, à faire naître de la matière organique inorganisée quelques traces d'un commencement d'organisation, mais tout s'arrête là.

L'action directe de l'air a sur la matière organique organisée de toutes les eaux les conséquences les plus grandes ; il suffit de la retirer du liquide qui la submerge et de l'exposer pendant quelque temps à l'air pour la voir se décomposer rapidement. C'est le cas de ces masses glaireuses qui, extraordinairement gonflées par les gaz, viennent surnager dans les réservoirs des eaux minérales thermales, comme à Bourbon-l'Archambault et à Néris. De verte qu'elle était, elle devient peu à peu jaunâtre, puis brune, noire, et elle se décompose ensuite.

Considérées sous un point de vue général, les conferves possèdent des teintes qui varient avec la nature, la température de l'eau, et enfin le milieu dans lequel elles végètent. Elles sont tantôt d'un beau vert d'herbe (Néris, Bourbon-l'Archambault, Évaux), tantôt blanches (beaucoup d'eaux sulfurées des Pyrénées), tantôt grises ou noires, suivant la composition des substances minérales qu'elles retiennent emprisonnées : ce sont les colorations que l'on observe le plus souvent. Dans quelques cas rares, elles se présentent sous un aspect un peu différent; ainsi Anglada a signalé une espèce de matière organisée rouge qu'il croit propre aux eaux sulfurées très-chaudes. M. Filhol ne partage pas cet avis, car il a trouvé à Ax, dont les eaux marquent depuis + 24°, 6 jusqu'à 77°, 5, et à Mérens, qui a des sources minérales marquant depuis + 39° jusqu'à 45°, des conferves d'un beau rouge cramoisi. [1] D'après M. Filhol, cette coloration serait due à la présence du *monas sulfuraria* de MM. Joly et Fontan.

Mais la lumière apporte des changements très-notables dans la couleur des conferves. Ainsi, une de ces plantes qui apparaît à nos yeux avec une teinte verte prononcée si elle végète au contact de la lumière, devient grise et même blanche lorsqu'elle a été recueillie dans un endroit sombre, enfin dans tous les lieux où les rayons lumineux et solaires ne pénètrent pas.

La coloration blanche des conferves des eaux sulfurées est,

1. Filhol. *Eaux minérales des Pyrénées*, 1853.

d'après M. Aubergier, dépendante du principe sulfuré et du contact de la lumière. A Pause (Cauterets), la sulfuraire ne conserve plus sa teinte blanche lorsque le sulfure alcalin a disparu et que les rayons lumineux sont intervenus. Dans la source des Espagnols (Cauterets), les conferves sont blanches parce que l'eau a conservé intact son élément sulfuré, mais dès que, sous l'influence de la lumière et de l'air, l'eau minérale a été modifiée dans sa constitution, les conferves verdissent. De son côté Fontan s'exprime ainsi [1] : « Lorsque les eaux sulfureuses coulent en nappes au soleil, la substance qu'on y observe n'est plus blanche, mais prend un aspect brunâtre. J'avais cru d'abord que cette substance était formée de sulfuraire colorée par les rayons du soleil, mais j'ai vu plus tard que cette substance brunâtre était formée par des oscillaires qui pouvaient bien communiquer à la sulfuraire, qui quelquefois se trouvait mêlée avec elles, la couleur brune qu'elles avaient elles-mêmes. Il est très-remarquable de voir une eau dans laquelle se développe constamment une certaine substance quand elle a été à l'abri des rayons solaires, et une autre substance quand elle est frappée par ces rayons. »

Le mode d'organisation des conferves a été, de la part de Fontan et de MM. de Laurès et Becquerel, l'objet d'études très-suivies et exécutées avec beaucoup de soin, mais comme ce sujet rentre plutôt dans le domaine de la botanique cryptogamique, nous n'aurons pas à nous en occuper ici. Nous allons seulement nous borner à signaler les différentes hypothèses émises jusqu'à ce jour pour expliquer leur origine première.

Des expérimentateurs ont émis l'opinion que puisque les conferves ne naissaient qu'au contact de l'air, des sporules disséminées dans l'espace venaient se précipiter dans les eaux et y subir, suivant le milieu qui leur convient, toutes les phases de la germination, de la végétation et de la reproduction. Ils s'appuient sur ce que les sporules atmosphériques ne jouissent pas seulement de la propriété de se développer dans les eaux thermales, mais encore sur tous les points où ces germes rencontrent deux conditions indispensables à leur évolution, c'est-à-dire de l'eau et de la chaleur. Rien n'est plus commun en

1. Fontan. *Recherches sur les eaux minérales de l'Allemagne.* — *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. LXXIV, p. 273.

effet que de trouver sur les murs des piscines et des salles d'inhalation des conferves particulières qui, sous l'influence de la température, généralement supérieure à celle de l'atmosphère ambiante, et des rayons lumineux et solaires se produisent avec une assez grande rapidité. Mais il reste à démontrer si dans ce dernier cas les conferves ne proviennent pas plutôt de l'évaporation spontanée des eaux : on n'ignore pas que les vapeurs hydro-minérales sont imprégnées, en outre de quelques-uns des principes salins, de matière organique soluble.

Des auteurs, plus partisans de la présence de matières animales dans le centre de la terre, n'hésitent pas à admettre que ce sont ces substances qui, à l'état de débris, ont donné naissance à des végétaux, de la même manière que les principes animaux en voie de décomposition et au contact de l'air, produisent des végétaux cryptogamiques.

On a voulu encore rendre la matière organisée indépendante de toute matière organique soluble. Ainsi, M. Filhol attribue la formation des conferves aux sporules disséminées à la surface du sol. Les semences seraient entraînées dans les entrailles de la terre par les eaux pluviales et seraient ramenées par les eaux minérales sur le sol où elles trouvent alors un milieu propice à leur germination. C'est ainsi qu'on arrive à expliquer, dit M. Filhol, pourquoi la glairine ne se montre qu'à des époques données de l'année, et pourquoi la source en est intarissable.

M. E. Cazin nous semble parfaitement dans le vrai lorsqu'il dit : « Je ne nie pas que les matières concrètes et la matière en solution ne puissent, en se décomposant après avoir perdu leur espèce de vitalité, se transformer partiellement en une nouvelle substance visqueuse, peut-être gélatiniforme, susceptible d'engendrer et d'alimenter des êtres doués d'organisation rudimentaire, fait déjà signalé par Turpin et Fontan... Je pense même qu'on doit reconnaître à cette nouvelle substance, aussi bien qu'à celle qui provient de la décomposition des individus d'ordres supérieurs, la faculté de donner naissance, dans des circonstances et des milieux favorables, à une foule de productions appartenant à des séries plus ou moins élevées de l'échelle organique, » etc.

Pour expliquer la présence de certaines matières organisées propres à beaucoup d'eaux minérales, M. Cazin admet, en outre, que les eaux des terrains primitifs peuvent, pendant leur trajet ascensionnel, se mélanger à d'autres eaux émanant des terrains supérieurs, et s'emparer d'une portion de matière organique qu'il désigne sous le nom d'accidentelle. « Nul doute, dit-il, que la proportion des mélanges n'influe, concurremment avec l'intervention des agents atmosphériques sur la manifestation des phénomènes ultérieurs [1]. »

C'est en effet et seulement ainsi que l'on arrive à se rendre compte pourquoi la matière organisée est rarement identique dans les eaux minérales de nature et de température différentes.

Les conferves des eaux minérales, principalement thermales, se développent avec une grande rapidité, et comme leur existence est généralement assez courte, il en résulte que toujours le microscope y découvre, à côté des sporules en voie d'évolution, des parties parvenues à leur complète maturité, tandis que d'autres sont déjà décomposées. Ces dernières, en se séparant de la masse végétante, affectent des formes particulières ou bien se dissolvent dans le liquide. N'est-ce pas à ces causes réunies qu'une conferve doit de se transformer en une autre de propriétés physiques différentes? Quoi qu'il en soit, on remarque qu'après cette transformation, les eaux minérales sont plus chargées de matière organique soluble que lorsqu'elles jaillissent du sol, et l'onctuosité de certaines d'entre elles après un temps plus ou moins prolongé dans les bassins de réfrigération ne nous paraît pas avoir d'autre origine : c'est là un point que l'analyse met hors de doute.

Certaines eaux minérales donnent naissance à des quantités vraiment extraordinaires de conferves. Anglada cite la source d'Arles qui en produit par an 754$^{kil}$,640 desséchés à 100° et provenant de 32,500 pieds cubes d'eau [2]. Selon M. Filhol, la source d'Escaldas en donne 814 kilog. à l'état humide, et les eaux de Thuès 28,000 kilog.

1. E. Cazin. *Contribution à l'histoire des eaux sulfurées des Pyrénées; Recherches sur les matières organignes et inorganiques des eaux minérales et thermales de Bagnères-de-Luchon*, 1855.

2. Anglada. *Mémoires pour servir à l'histoire générale des eaux minérales sulfureuses et des eaux thermales*. Paris, 1827.

Au contact des dissolvants, les conferves, quelle que soit leur provenance, se comportent de la manière suivante :

L'eau froide est à peu près sans action sur elles : on retrouve seulement dans la liqueur filtrée plusieurs des principes minéralisateurs appartenant aux eaux et qu'elles tenaient à l'état d'interposition.

L'eau chaude ne paraît avoir d'action que sur les parties en voie de décomposition. Quant aux portions non altérées, ce véhicule ne les attaque pas, à moins qu'on ne soumette le mélange à une forte pression, auquel cas la matière se dissout en assez grande quantité.

L'alcool faible agit à peu près de la même manière que l'eau chaude : avec l'alcool et l'éther la dissolution est un peu plus apparente. Les conferves qui croissent dans les eaux sulfurées abandonnent des cristaux de soufre lorsqu'on les traite par le sulfure de carbone (M. Cazin). Voyons maintenant comment elles se comportent avec les réactifs plus énergiques.

Les alcalis caustiques bouillants dissolvent le principe albuminoïde des conferves et laissent la cellulose intacte sous la forme de filaments très-apparents. Avec celles des eaux sulfurées, il se produit en outre des sulfures alcalins : M. Pyrame Morin a trouvé que la conferve de l'eau de Coëze, en Savoie, donnait lieu à de l'acide crénique avec la potasse caustique.

L'ammoniaque liquide augmente d'abord le volume des conferves sèches, puis elle les dissout en partie. Les acides nitrique, chlorhydrique et l'eau de chlore détruisent la teinte verte, grise ou brune qu'elles possèdent. Le premier donne avec celles qui sont sèches d'abondantes vapeurs rutilantes. Avec les conferves fraîches, cette réaction n'a pas lieu, mais on trouve en dissolution quelques-uns des principes minéraux emprisonnés. M. Filhol a signalé dans la liqueur nitrique des conferves des eaux sulfurées les acides oxalique et xanthoprotéique.

Avec l'acide chlorhydrique on obtient un dépôt de cellulose, tandis que l'albumine végétale entre en dissolution. L'acide acétique dissout également l'albumine et la cellulose en pellicules ou filaments, suivant la forme primitive du végétal.

Exposées à l'action d'une douce température, elles abandonnent les 8/10 environ de leur poids d'eau, et lorsqu'elles sont

complétement desséchées, elles peuvent se réduire en poudre et se conserver indéfiniment. Si on les fait macérer de nouveau dans l'eau, elles se gonflent, mais sans jamais reprendre leur volume primitif. Chauffées plus fortement dans un appareil distillatoire, elles donnent des produits empyreumatiques et hydrocarbonés, parmi lesquels on distingue du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque. Celles des eaux sulfurées donnent de plus du sulfocyanhydrate d'ammoniaque. Comme résidu, on obtient un produit noir charbonneux qui brûle au contact de l'air, et se convertit en une cendre d'un rouge plus ou moins foncé; 100 parties de conferves desséchées abandonnent environ 50 parties de cendres.

M. Leconte, qui a analysé qualitativement les cendres des conferves de Néris, y a trouvé :

1° Du sable.
2° De l'acide carbonique (à l'état de carbonate de chaux).
3° De l'acide sulfurique.
4° Du chlore.
5° De l'iode.
6° De la potasse (traces).
7° De la soude (traces plus abondantes).
8° Du sesquioxyde de fer.
9° De la magnésie.
10° De l'oxyde de manganèse.
11° De la chaux (carbonate) très-abondante.

D'après M. Bouis, les conferves seraient constituées de la manière suivante :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Carbone | 48,69 | 44,06 | 45,20 |
| Hydrogène | 7,70 | 6,69 | 6,95 |
| Azote | 8,10 | 5,57 | 5,60 |
| Cendres | 30,22 | 35,00 | 40,70 |
| | 94,71 | 91,32 | 98,45 |

Il est assez digne de remarque que M. Bouis n'ait pas signalé l'oxygène parmi les principes constituants des conferves. L'existence de la cellulose met hors de doute cependant que ce corps simple doit en faire partie.

Quel que soit le degré de sulfuration de l'eau dans laquelle la matière organique s'est produite, on ne retrouve jamais dans cette dernière la présence du soufre naturellement combiné. Car si, comme l'a fait M. Cazin, on la traite par le sulfure de carbone, on n'attaque pas la substance et ce véhicule ne dissout que le soufre accidentel.

L'une des propriétés les plus remarquables que possèdent les matières organiques des eaux minérales, et du reste toutes les espèces végétales d'un ordre plus élevé qui croissent dans les eaux, est de s'emparer de quelques-uns des principes salins de ces dernières, à l'exclusion de certains autres. Vis à-vis de ces végétaux, plusieurs substances semblent jouer le rôle de stimulant : tels sont l'iode et le brome. C'est ce qui a fait dire à M. Liebig que les plantes marines avaient besoin d'iodures pour se développer, et que leur existence était liée à la présence de l'iode, absolument comme la vie des plantes terrestres est liée à la présence des alcalis et des terres alcalines [1].

Tout le monde sait, en effet, que les plantes dites marines croissent principalement dans les terrains qu'arrosent les eaux minérales ou dans ceux qui, à une époque déjà très-éloignée de nous, ont été submergés par les eaux de la mer.

Soit que l'iode ait attiré plus vivement l'attention des chimistes, toujours est-il que l'on constate sa présence dans toutes les matières organiques des eaux toutes les fois qu'on le recherche avec soin. Cette absorption, que nous pourrions même appeler *élective*, paraît si grande, que l'iode disparaît de l'eau à mesure qu'elle arrive à la surface du sol. Nous pourrions citer ici plusieurs eaux minérales froides et thermales, à Néris, par exemple, dans lesquelles il a été impossible de reconnaître la présence de l'iode, alors que les matières organiques qui s'y développent, soumises à l'analyse, en ont indiqué des traces non douteuses. Tout le monde sait encore que des chimistes très-expérimentés ont nié, ou à peu près, l'existence de l'iode dans l'eau des mers, et cependant tout celui que les arts et la médecine consomment n'a pas d'autre origine que les plantes qui tapissent le fond de ces immenses réservoirs d'eaux. Mais l'iode n'est pas le seul élément que les conferves soustrayent aux eaux; ainsi Fontan a trouvé que ces végétaux absorbaient la plus grande partie du fer que les eaux de Schwalbach contiennent lorsqu'elles sont exposées pendant quelque temps à l'air [2].

1. *Chimie appliquée à la physiologie.*
2. Fontan, *Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées, de l'Allemagne, de la Belgique, de la Suisse, de la Savoie*, 2e édition, 1853.

### § III. — Conferves de l'eau de mer.

Nous aurons peu de choses à dire des matières organiques organisées qui croissent dans l'eau de mer; tout le monde sait que là naissent, vivent et meurent une multitude de végétaux qui atteignent des proportions parfois considérables, comparativement aux conferves des eaux douces et des eaux minérales. Sous ce rapport, la matière organique végétante ne peut être assimilée à celle de ces dernières eaux.

## CHAPITRE XXXVIII

### INFUSOIRES

Les naturalistes, se basant sur les produits ammoniacaux que dégagent les conferves lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, et sur ce qu'on trouve dans les eaux de certaines sources conservées à l'air pendant quelque temps, des oscillaires doués de mouvements spontanés, ont pensé, comme nous l'avons déjà dit, qu'on devait les classer partie dans le règne végétal, partie dans le règne animal. En attendant que la question soit résolue d'une manière certaine, nous considèrerons les conferves comme des végétaux proprement dits, et les infusoires qu'on y découvre parfois comme des animaux, mais occupant les uns et les autres le bas de l'échelle de la vie organique.

Maintenant on se demande comment peuvent se développer ces animalcules microscopiques. Mais si on fait attention que les conferves ainsi imprégnées d'animalcules n'ont été amenées à ce résultat qu'après avoir eu pendant un temps plus ou moins long le contact de l'air, on en conclut que, selon toute probabilité, les germes ont été fournis par le sol ou par l'atmosphère : ceux-ci, trouvant dans la substance albuminoïde des conferves et dans le liquide toutes les conditions propices à leur évolution, s'y développent et subissent les phases de leur existence.

### § Ier. — Infusoires des eaux douces.

La présence d'infusoires dans les eaux douces est un signe certain de leur altération profonde. Ces eaux acquièrent alors une teinte jaune, brune ou verte, et elles possèdent une odeur et une saveur insupportables. Plusieurs des principes salins sont notablement modifiés dans leur constitution, des sulfures ont pris naissance, et, si on les évapore jusqu'à siccité, le résidu renferme une grande quantité de matière organique d'odeur forte et pénétrante.

Les eaux de ruisseaux, surtout celles qui ont un écoulement lent et qui roulent sur du limon, sont très-notablement chargées d'animalcules microscopiques.

Les eaux des rivières et des fleuves, à en juger par les expériences de M. Donné [1], contiendraient également des animaux infusoires. Ainsi, les eaux du Rhône et de la Saône, examinées au microscope, lui ont laissé voir à toutes les époques de l'année des animalcules, mais en quantité variable.

D'après M. Morren et plusieurs naturalistes, la coloration verte des eaux stagnantes, des viviers par exemple, est due à l'existence de plusieurs espèces d'algues ou conferves. Mais M. Morren a encore vu que cette coloration était produite par certains animalcules microscopiques, parmi lesquels il a reconnu l'*enchelis monadia* de Bory de Saint-Vincent, et plusieurs variétés de *monas pulviculus* de Müller. Ces infusoires, qui tiennent du règne végétal par leur teinte, s'en rapprochent également par leur manière de réagir sur l'acide carbonique. Comme tous les végétaux, ils décomposent l'acide carbonique dissous dans les eaux et en éliminent l'oxygène. M. Morren a encore observé que sous l'influence des rayons lumineux, c'est-à-dire dans le moment où le développement des infusoires est à son plus haut degré, la proportion d'oxygène augmente et celle de l'acide carbonique diminue. Si les animalcules disparaissent, le maximum d'oxygénation de l'eau disparaît avec eux.

Les infusoires des eaux stagnantes ne communiquent pas

1. Dupasquier. *Des eaux de source et des eaux de rivière*, etc. Paris, Lyon, 1810.

toujours aux eaux douces la teinte verte que nous venons de signaler. On a encore reconnu l'existence d'autres espèces dont la couleur varie du blanc au rouge et du brun au noir, et qui, lorsqu'ils sont réunis en grande masse, font paraître ces liquides sous des aspects les plus divers. Il y a dans ces eaux tout un monde microscopique qui, comme les conferves, semble se transformer selon le milieu dans lequel il habite.

### § II. — Infusoires des eaux minérales.

Les infusoires ne s'observent dans les eaux minérales, quelles que soient leur nature et leur composition, que lorsqu'elles ont eu pendant un temps assez long le contact de l'air. Or, il est tout aussi loisible de supposer qu'ils tirent leur origine de l'atmosphère ou du sol plutôt que de la décomposition spontanée des substances confervoïdes, quoique Longchamp ait admis que la matière organique des eaux pouvait servir à la création des infusoires qu'il a rencontrés dans le dépôt ocracé de l'eau de Luxeuil.

### § III. — Infusoires de l'eau de mer.

Nous dirons peu de choses des infusoires que contient l'eau des mers, parce qu'il nous faudrait entrer dans des détails qui sortent du cadre que nous nous sommes tracé.

Nous ne pouvons cependant passer sous silence le phénomène de phosphorescence que l'eau de la mer présente sur quelques points et à certaines époques de l'année, et que l'on a cherché à expliquer par la présence des infusoires.

## CHAPITRE XXXIX

### PHOSPHORESCENCE ET LACTESCENCE DE LA MER

Souvent, lorsqu'à une journée brûlante succède une nuit sombre, et que l'air est sec, quelques parties de la mer étincellent sur une immense étendue d'un vif éclat et qu'on ne saurait mieux comparer qu'à la lueur d'un feu du Bengale. Les vagues que soulèvent les vents semblent soumises à un embra-

sement général, et les jets de lumière qui s'en échappent disparaissent pour reparaître à côté. Si on puise de l'eau dans un vase on y distingue comme une foule de globules lumineux qui ne tardent pas à s'évanouir : tel est le phénomène de la phosphorescence, que tant de naturalistes et de voyageurs ont cherché à expliquer par les moyens les plus divers.

Pour Boyle, la phosphorescence de la mer serait produite par le frottement de l'air sur la surface de l'eau et sous l'action tourbillonnante du globe.

L'abbé Nollet voit là un phénomène électrique, qu'il explique par le frottement incessant des particules d'eau entre elles, et auquel Leroy (de Montpellier) ajoute l'influence du chlorure de sodium.

La présence des corps organisés en putréfaction, des poissons, par exemple, a été ensuite mise en avant par quelques voyageurs. D'après J. Canton, les poissons de mer en voie de décomposition et placés dans de l'eau chauffée à 26 ou 30° rendent celle-ci lumineuse dans l'obscurité. Il montra par des expériences comparatives que les poissons de mer putréfiés dans l'eau salée jouissaient seuls de cette propriété, phénomène qui n'avait pas lieu si on remplaçait l'eau de mer par de l'eau douce.

L'existence du phosphore en quantité notable dans certains organes des poissons permettait de concilier tous les faits observés jusqu'à ce jour, mais la découverte de poissons de mer jouissant, étant en vie, de la propriété phosphorescente, tels que les dorades et les bonites, fit présenter la cause de la phosphorescence de la mer sous un jour tout nouveau. Après ces animaux vinrent des mollusques, quelques polypiers, des animalcules microscopiques rangés par Linné dans le genre des *néréides* ou *annélides errantes*, et enfin des animaux de l'ordre des zoophytes, parmi lesquels on place en première ligne le *Pyrosoma atlanticum* et le *Beroë fulgens*, ayant tous la propriété de luire dans l'obscurité.

M. Babinet considère la phosphorescence comme mécanique et nullement physiologique, et il fonde son opinion sur ce que les eaux de la mer Morte, où personne ne sera tenté de mettre des êtres vivants, sont lumineuses et phosphorescentes comme les eaux comparativement peu salées de l'Océan.

Il semble cependant démontré aujourd'hui que les animalcules sont la cause du phénomène qui nous occupe en ce moment : ainsi, M. Ferrandy, qui a étudié avec beaucoup de soin un cas de cette nature, a observé que, le 1er janvier 1865, étant par 13° 30′ latitude nord, et 30° 50′ longitude ouest, jusque par 17° 20′ latitude nord et 33° 20′ longitude, soit environ 275 milles, les eaux étaient phosphorescentes et qu'elles avaient une odeur aussi forte que celle que l'on sent dans une poissonnerie.

M. Ferrandy a examiné cette eau à diverses reprises au microscope, et il y a remarqué un grand nombre de petits fils blancs de 4 à 5 millimètres de long et de 1/2 millimètre d'épaisseur ; au milieu il se formait un anneau qui diminuait de moitié l'épaisseur de ces objets. Peu à peu tous ces divers objets se soudaient l'un à l'autre par groupe de 12 à 15 et formaient une espèce de ver qui, vu sous l'incidence de la lumière, était d'un gris brillant. Après quelques heures de soudure, il se formait à l'anneau un petit point jaune, quelques-uns d'un rouge orangé très-vif. Ainsi constitués, ces divers animaux étaient en tout semblables à ceux que l'on voit dans les bancs jaunâtres qui sont sur l'eau, que l'on désigne généralement sous le nom de *frai de poisson*, et quelques-uns sous le nom de frai de *baleine*.

C'est encore à la présence de nombreux animalcules dissiminés sur une large étendue que la surface de la mer acquiert l'aspect d'une nappe blanche que l'on désigne sous le nom de *mer de lait* ou *mer d'hiver*, d'après les Hollandais, probablement à cause de l'aspect du ciel et de la mer rappelant tout à fait celui des campagnes couvertes de neige.

M. Trébuchet a abservé un phénomène de cette nature dans le voisinage d'Amboine (Moluques), et voici comment il rend compte de ses expériences.

L'eau de mer avait sa couleur ordinaire, mais elle contenait en suspension des animalcules de même grosseur, et de longueur bien différente, jetant une lumière fixe dont l'intensité et la couleur rappelaient les *lucioles* si nombreuses dans les Antilles; vus à la loupe, ces animaux formaient un chapelet capilliforme d'individus distincts, réunis par leurs extrémités, et en nombre différent suivant le groupe : vingt en moyenne. Chacun

des individus paraissait avoir de 1 à 2 dixièmes de millimètre et la grosseur du cheveu d'un enfant blond.

Le sillage des vaisseaux fait disparaître cette lactescence de la mer, tandis qu'il augmente la phosphorescence ordinaire, ce qui indique que ces curieux phénomènes tiennent à des animalcules divers.

M. Decharme considère que l'intensité de la phosphorescence de la mer est toujours en parfait rapport avec la proximité et la violence d'un orage correspondant, dont elle serait le signe précurseur. Cette remarque peut fournir des données utiles à la météorologie des orages.

## CHAPITRE XL

### DÉPOTS DES EAUX EN GÉNÉRAL

Toutes les eaux qui s'épanchent à la surface du sol étant exposées à l'air libre pendant un temps plus ou moins long, ou bien soumises à l'action de la chaleur, abandonnent une grande partie des gaz libres ou combinés qu'elles contiennent. En se concentrant ainsi, elles voient leurs principes minéraux se modifier notablement dans le mode d'arrangement primitif, d'où il résulte des sels plus solubles et diverses matières salines insolubles. C'est à ces dernières que l'on a donné les noms de *dépôts spontanés*, *incrustations*, *concrétions*, *stalagmites*, *stalagmitites*, *travertins*, *sédiments*, si elles se sont précipitées naturellement, et de *résidu salin*, lorsque la chaleur artificielle a été employée jusqu'à la complète volatilisation du véhicule.

Une eau douce ou minérale ne donne pas de dépôt spontané ou naturel ayant une composition parfaitement identique à toutes les époques de l'année. Plusieurs causes, parmi lesquelles dominent les variations de température, peuvent hâter ou retarder la précipitation de quelques-uns des sels minéraux ; ainsi, pour les eaux directement exposées à l'action de l'air, c'est dans les mois les plus chauds de l'année qu'ils se produisent en plus grande abondance. Il existe cependant certaines circonstances où un abaissement subit de température amène plus rapidement encore leur formation.

Quant au résidu salin, s'il est l'expression de la quantité des principes fixes que l'eau renferme, il ne peut dans aucun cas servir à représenter la manière dont les éléments étaient primitivement combinés, car l'ordre de combinaison que la nature leur a assigné se trouve presque complétement interverti.

### § Ier. — Dépôts naturels des eaux douces.

Par suite des modifications que les sels dissous dans les eaux douces de sources et courantes éprouvent sous l'influence des variations de température, de l'intervention d'autres eaux d'une constitution un peu différente, de l'élimination à l'air d'une certaine quantité d'acide carbonique, qui maintenait les carbonates terreux et métalliques à l'état de bicarbonates, et enfin de l'évaporation partielle et spontanée du liquide, presque toutes les eaux déposent ou sont susceptibles de déposer sur le sol et dans les canaux où elles s'écoulent quelques substances minérales, salines et insolubles. On distingue principalement dans celles-ci des sels de chaux, de magnésie et de manganèse (carbonate, sulfate, phosphate, arséniate, crénate), de l'alumine, de l'oxyde de fer, et enfin de la matière organique azotée ou non.

Le gravier que l'on trouve quelquefois dans le lit de la Seine est recouvert d'une couche de carbonate de chaux : c'est un travertin en voie de formation auquel les mariniers donnent le nom de *falaise*. M. Belgrand [1] considère que ces falaises se forment par des sources très-chargées de bicarbonate de chaux, existant dans le thalveg de la Seine, et qui se divisent en filets très-petits à travers des masses de graviers.

Dans toutes les eaux douces ce sont les bicarbonates et le sulfate de chaux qui provoquent le plus la production des dépôts naturels. On pourrait supposer *à priori* que les eaux courantes les plus riches en sulfate de chaux (Arcueil) donnent des concrétions dans lesquelles ce sel domine, mais il n'en est rien; toujours le carbonate calcaire en constitue la base. Il s'o-

1. Belgrand. La Seine. *Etudes hydrologiques*, 1873, p. 150.

père dans ce cas des doubles décompositions, qui ont pour but de produire du carbonate neutre de chaux insoluble et des sulfates alcalins solubles. Un échantillon, recueilli dans les tuyaux de conduite de l'eau d'Arcueil, a donné à MM. Boutron et O. Henry :

| | |
|---|---|
| Carbonate de chaux | 9,00 |
| Carbonate de magnésie | 0,60 |
| Sulfate de chaux | 0,22 |
| Silice<br>Oxyde de fer<br>Matière organique | 0,18 |
| | 10,00 |

L'eau de Belleville, plus riche en sulfate et en bicarbonate de chaux que la précédente, fournit des incrustations dont la composition a été trouvée sensiblement la même.

Dupasquier [1] avait parfaitement prévu cette réaction, lorsqu'il dit : « L'existence simultanée d'une quantité très-notable de sulfate de chaux dans les eaux potables ne peut-elle pas favoriser la précipitation du carbonate de chaux ? ou, en d'autres termes, une quantité de ce dernier sel étant donnée, n'y aura-t-il pas une précipitation plus abondante, s'il existe en même temps dans l'eau une forte proportion de sulfate de chaux? »

Nous venons de dire que la quantité de sels insolubles déposés par les eaux n'était pas la même pour toutes. L'un des caractères généraux des eaux douces de sources, toujours plus chargées de principes calcaires que les eaux courantes, est de former quelquefois, dans le premier moment de leur écoulement, des concrétions solides, et cela parfois sur une grande étendue. Pour celles, au contraire, moins riches en bicarbonate et sulfate de chaux, les depôts n'ont lieu qu'à une certaine distance de leur point d'émergence; c'est seulement lorsqu'elles ont reçu pendant quelque temps l'action de l'air et qu'elles ont été soumises à une agitation prolongée sur un radier ou dans des canaux rugueux, que les dépôts commencent à paraître pour augmenter ensuite, et enfin par diminuer progressivement.

1. Dupasquier. *Des eaux de source et des eaux de rivière*. Paris-Lyon, 1840.

Depuis la source jusqu'à leur destination, les eaux douces subissent donc une véritable dépuration. Les ingénieurs chargés de veiller à ce que les eaux douces qui jaillissent du sol soient, autant que faire se peut, dépouillées de l'excès de sels calcaires, ont proposé différents moyens dont l'application varie avec la nature de l'eau elle-même.

Le premier consiste à exciter l'action incrustante de l'eau, pendant le temps de son parcours, dans la première partie des conduites : pour cela on la fait passer, avant de l'engager dans les aqueducs, à découvert sur le sol et sur un radier rugueux, dont l'étendue varie avec la disposition des lieux et l'impureté de l'eau, elle arrive ensuite aux fontaines, après avoir perdu ses propriétés incrustantes.

Le second moyen, que l'on emploie lorsqu'il s'agit d'éviter la formation des concrétions dans les conduites, est basé sur le peu d'altération que les eaux douces subissent lorsqu'elles coulent à l'abri de l'air et de la lumière. Au sortir de la source, l'eau s'engage immédiatement dans des canaux clos de toutes parts et qu'elle remplit entièrement; elle arrive alors dans les réservoirs sans avoir subi des modifications importantes dans sa constitution. Ce moyen ne peut, il est vrai, s'appliquer qu'aux eaux qui sont peu chargées de principes calcaires ; s'il en était autrement, on fournirait aux populations des eaux dont l'usage ne serait pas sans quelques inconvénients; mieux vaudrait donc alors recourir au premier mode d'épuration.

Tous les hydrologistes savent que c'est à la décomposition du bicarbonate de chaux, sous l'influence de l'air et de causes mécaniques, comme en coulant sur un radier rugueux ou sur les pierrées, que les eaux douces doivent de précipiter une partie de leurs sels calciques. La commission nommée dans le sein de l'Académie des sciences, pour le meilleur mode de transport des eaux douces potables destinées à la ville de Bordeaux, a conclu de la manière suivante : « L'expérience prouve que les aspérités d'une surface en contact avec une dissolution saline deviennent autant de centres d'attraction , autant de noyaux où viennent se fixer des molécules disséminées qui eussent été entraînées par le courant sans la présence de ses sortes d'écueils , et de là vient la nécessité de n'employer pour

les conduites que des fontes exemptes de toute rugosité. »

M. Eug. Marchand [1] s'est demandé si la formation des concrétions calcaires dans les aqueducs ne pouvait pas avoir une cause toute chimique. Voici, pour cela, l'explication qu'il donne.

Disons d'abord que ce chimiste admet hypothétiquement l'existence d'un sesquicarbonate de chaux soluble dans l'eau. L'eau d'Arcueil, prise ici comme exemple, au moment où elle s'engage dans les tuyaux qui servent à la transporter, contient déjà, à l'état de suspension, du carbonate de chaux neutre. M. Marchand suppose qu'une portion de l'acide carbonique, maintenant le sel à l'état de bicarbonate, se porte sur le carbonate neutre et donne lieu à du sesquicarbonate de chaux qui reste dissous dans la masse du liquide. « Lorsque l'évaporation ne s'effectue plus, dit-il (et cela arrive dès que l'eau pénètre dans les tubes), des mutations importantes s'accomplissent alors dans la constitution des carbonates dissous : il se produit un carbonate neutre calcaire qui, en s'éliminant, se trouve fixé à l'état naissant contre les aspérités des tuyaux de conduite, où il se maintient en prenant l'agrégation cristalline, tandis qu'une certaine quantité de bicarbonate indécomposé se trouve transformée en sesquicarbonate. Dans ces conditions, tandis que les eaux s'appauvrissent en principes terreux, leur richesse en acide carbonique supposé libre va sans cesse en augmentant, jusqu'à ce que sa proportion se trouve en quantité suffisante pour convertir en sesquicarbonate les carbonates calcaire et magnésien encore dissous. Lorsque ce point de saturation est arrivé, la production du sédiment incrustant cesse. »

M. Marchand pense que si la théorie qu'il présente était reconnue exacte, il suffirait, pour prévenir les incrustations, de faire circuler l'eau toujours très-limpide, en un mot ne contenant pas de carbonate de chaux en suspension, dans des conduites parfaitement lisses. Mais l'expérience ne vient pas confirmer cette hypothèse. Il suffit en effet de placer une solution de bicarbonate de chaux dans un vase de verre et de l'exposer au-dessus de l'acide sulfurique pour voir quelques

1. Eug. Marchand. *Des eaux potables en général.* (*Mémoires de l'Académie de Médecine.* Paris, 1855, t. XIX, p. 172.)

instants après se précipiter du carbonate neutre de chaux. D'une autre part, MM. Boutron et O. Henry ont pris le soin de noter que les eaux d'Arcueil, renommées comme les plus incrustantes parmi les eaux douces, étaient très-limpides à leur point d'émergence : nous en pouvons dire autant de toutes les sources incrustantes de l'Auvergne.

Il nous semble donc plus facile d'admettre que c'est à la grande instabilité du bicarbonate de chaux au contact de l'air que les eaux très-chargées de ce sel forment des incrustations.

Outre les incrustations calcaires des conduites d'eaux douces, il en existe d'autres que l'on ne doit pas confondre avec les précédentes : ce sont celles qui se forment dans les tuyaux de fonte. Ces dernières sont des dépôts ferrugineux produits aux dépens des tuyaux, sous l'influence de l'air et des courants électriques qui s'établissent entre l'oxygène et les matières minérales dissoutes dans les eaux. Telle est du moins l'explication que l'on en donne.

Les eaux des ruisseaux, des rivières et des fleuves ne donnent lieu à des dépôts naturels qu'en minime proportion et seulement dans des cas exceptionnels, encore sont-ils entraînés par la force du courant. Une température élevée et un froid intense ont pour effet de hâter la décomposition du bicarbonate de chaux et la précipitation du carbonate neutre calcaire. Pour les eaux stagnantes, le froid, comme une température élevée, et surtout la décomposition incessante des matières organiques, ont pour résultat de faciliter la précipitation de quelques principes fixes et insolubles; mais ceux-ci, au lieu de produire des concrétions, ne tardent pas à subir des transformations inhérentes au milieu dans lequel ils sont plongés. C'est ainsi que la vase des étangs, des mares, contient une grande quantité de matière organique, des sulfures, des sulfates et des carbonates terreux.

Si, au lieu de l'évaporation spontanée, les eaux douces subissent l'action de la chaleur, elles commencent par perdre de l'acide carbonique et par déposer, surtout à froid, un mélange de carbonate, de sulfate de chaux et d'oxyde de fer. Si la concentration est poussée plus loin, la silice apparaît, et enfin tous les autres sels qui, par leur nature, ne peuvent exister en dissolution dans une moindre quantité de liquide. Le poids du

résidu ne s'élève pas pour les eaux douces potables à moins de 0gr,02 à 0gr,05, et pour les plus mauvaises de 1 et 2 grammes. D'après M. Gueymard, les eaux douces qui contiennent 0gr,25 et plus de sels anhydres donnent des incrustations calcaires dans les tuyaux.

Nous avons déjà indiqué (pag. 198) la composition des incrustations des machines à vapeur et la manière d'empêcher la formation de ces dépôts calcaires, nous n'y reviendrons donc pas ici.

### § II. — Limon des eaux douces.

Lorsqu'à la suite des pluies générales, ou de la fonte des neiges, les cours d'eau augmentent rapidement de volume, ils occasionnent des inondations qui sont souvent pour les riverains tantôt une cause de terreur ou de ruine, tantôt une source de richesse ou de maladies.

Ces eaux, en se retirant peu à peu dans leurs lits, laissent sur le sol des matières boueuses ou limoneuses empruntées au terrain arable qu'elles ont lessivé pendant leur trajet : c'est ainsi que des terres incultes sont rendues chaque jour très-fertiles, et que dans certaines circonstances, on dirige spécialement les eaux limoneuses sur des terres qu'on veut fertiliser ou *colmater* suivant l'expression usitée en agriculture.

La quantité de terre arable que les eaux courantes soustrayent ainsi au sol surpasse tout ce qu'on peut imaginer : ainsi, M. Hervé Mangon a calculé que la Durance entraînait chaque année un volume de terre végétale équivalent à celui de 3,000 hectares, et, qu'en 50 ans, elle transportait à la mer le sol arable d'un département. C'est par l'accumulation du limon composé en grande partie de sable et de calcaire que se créent sur les rives de certains fleuves, tel que le Rhône à l'extrémité supérieure du lac de Genève, de nouveaux sols qui changent complétement la physionomie des pays, en exhaussant sans cesse les lits des cours d'eau.

Tout le monde sait qu'à chaque inondation du Nil, le lit de ce fleuve s'élève d'une manière très-notable : le Kamsin ou vent du désert qui souffle sur l'Égypte pendant les mois d'avril et de mai entraîne une très-grande quantité de terre et de

sable qui va se perdre dans le Nil. Puis viennent les pluies des mois de juillet, d'août et de septembre qui font déborder le fleuve et répandre ses eaux sur une étendue considérable. Dans les premiers moments, les eaux d'un gris verdâtre passent au jaune terreux, pour arriver bientôt à la teinte de l'ocre jaune, parce que le limon du Nil varie de composition suivant sa profondeur : vers le mois d'octobre, les eaux commencent à rentrer dans leur lit et alors on trouve sur tous les points où elles ont séjourné une couche plus ou moins épaisse de limon très-noir à la surface lorsqu'il est humide et d'un gris verdâtre lorsqu'il est sec.

Un fait digne de remarque, au point de vue de l'agriculture, c'est que le limon du Nil, pas plus du reste que le limon du Rhin, qui passe cependant comme un excellent agent de fertilisation, ne contient de phosphates, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes.

| LIMON DU NIL (Payen et Poinsot, 1817.) | | LIMON DU RHIN. (J. Muller, 1847.) | |
|---|---|---|---|
| Eau | 3,25 | Eau | 3,05 |
| Matières organiques solubles dans l'eau | 0,35 | Alumine | 55. » |
| — — insolubles dans l'eau | 4,46 | Acide ulmique et matière organique azotée | 2,05 |
| Chlorures alcalins | 0,07 | Peroxyde de fer | 15,65 |
| Sulfate de chaux | 0,37 | Silice | 17,05 |
| Carbonate de chaux | 6,33 | Carbonate de chaux | 4,60 |
| Magnésie et carbonate de magnésie | 4,09 | Carbonate de magnésie | 2,10 |
| Silice | 51,27 | Oxyde de manganèse, Ammoniaqne, Potasse | traces. |
| Alumine | 10,77 | | |
| Peroxyde de fer | 13,18 | | |
| Chaux | 2,86 | | |
| | 100,00 | | 101,50 |

La composition des limons est aussi variable que les terrains d'où ils proviennent : ainsi, M. Hervé Mangon a constaté que les limons du Var contenaient, à peu près, le tiers de leur poids de carbonate de chaux; dans le limon de la Marne la proportion du carbonate calcaire est plus variable, puisqu'elle peut passer de 7, 42 à 38, 13 pour 100, selon le point du bassin où la crue prend naissance. Enfin, la composition chimique du limon de

la Seine serait moins variable que celle du limon de la Marne : cependant la proportion du carbonate de chaux varie de 12, 55 à 33, 45 pour 100, et la quantité d'azote est un peu plus forte que dans les limons de la Marne.

Nous ne parlerons que pour mémoire du limon ou de la vase des eaux stagnantes : tout le monde sait qu'il est le résultat de la destruction des matières organiques apportées par l'atmosphère ambiante à l'état de corpuscules, ou des végétaux et des animaux qui s'y rencontrent presque à demeure fixe, le tout mélangé à des substances minérales comme le sable, le carbonate et le sulfate de chaux.

C'est ce mélange qui, en fermentation putride, donne naissance à des composés nouveaux très-importants au point de vue de l'agriculture, mais hélas! si préjudiciables à la santé publique par les miasmes délétères qui s'en dégagent incessamment pendant les chaleurs de l'été.

Tout ce que nous venons de dire des eaux douces peut également s'appliquer aux eaux minérales ; mais les dépôts que ces dernières abandonnent spontanément sur le sol et ceux que l'on obtient par la voie artificielle ont une composition plus variée.

### § III. — Dépôts des eaux minérales.

Étant ordinairement plus chargées de matières salines que les eaux douces, les eaux minérales donnent lieu plus rapidement et en plus grande quantité à des dépôts naturels. Il suffit de rappeler que des couches entières de terrains de sédiment n'ont pas d'autre origine que les eaux, et que des blocs énormes de travertin ont été formés, par l'évaporation spontanée de certaines eaux minérales de nature facilement altérable, riches en principes calciques.

Les eaux minérales froides produisent plus rapidement des dépôts naturels que les eaux thermales. Ces dépôts changent de composition suivant qu'ils se sont formés près de la source ou à une grande distance de celle-ci : dans cette circonstance l'eau subit un véritable départ, qui a pour but de précipiter en premier lieu les sels les plus insolubles, puis un peu plus solubles, jusqu'à ce qu'étant dépouillée de tous ceux-ci, elle ar-

rive à contenir seulement les sels qui par leur nature peuvent rester en solution, ou bien sur lesquels l'air n'a pas d'action. Telles sont, par exemple, les eaux franchement incrustantes, comme à Saint-Allyre, à Saint-Nectaire et à Gimeaux (Puy-de-Dôme), et dans lesquelles les bicarbonates de chaux et de magnésie constituent les principes minéralisateurs essentiels.

Les eaux bicarbonatées sodiques peuvent quelquefois parcourir une grande étendue de terrain sans former de dépôt; ce n'est que par l'action prolongée de l'air et lorsque les bicarbonates de chaux et de magnésie commencent à se décomposer que les dépôts apparaissent. Tout le monde connaît les masses de travertins que l'on trouve à Vichy et qui ont pour origine les carbonates de chaux et de magnésie et le sulfate de chaux des sources de cette station.

Les eaux minérales dans lesquelles les bicarbonates de fer et de manganèse entrent pour une certaine part déposent, par suite de l'absorption de l'oxygène de l'air et de la volatilisation de l'acide carbonique libre, de l'hydrate de sesquioxyde de fer imprégné de carbonate neutre de manganèse et mélangé avec des carbonates terreux. Aussi les réservoirs naturels de ces sources sont-ils bientôt tapissés d'une couche ocracée, dans laquelle l'analyse constate encore la présence de la matière organique et de l'arsenic, sans doute à l'état d'arséniate de fer insoluble. Le dépôt de l'oxyde de fer s'effectue déjà dans les couches les plus superficielles du globe : pendant les travaux de captage de beaucoup de sources, il n'est pas rare de voir les roches où les eaux ont séjourné colorées à leur surface par de l'oxyde de fer.

Le peu de fixité du bicarbonate de fer fait aisément comprendre comment il se fait que le sol, coloré en rouge dans une certaine étendue par l'écoulement de l'eau minérale, finit, à une plus grande distance, par ne plus indiquer d'oxyde de fer.

Nous avons dit précédemment que les dépôts spontanés des eaux minérales n'avaient jamais une composition constante : prenons comme exemple les sources de Vichy, qui ont été si bien étudiées. A part la proportion des acides et des bases, toutes les eaux de Vichy peuvent être considérées comme minéralisées par les mêmes sels, et cependant leurs travertins

ne sont pas d'une identité parfaite. M. Bouquet n'a pas obtenu, avec tous, des nombres identiques [1]. Voici, par exemple, la composition qu'il a trouvée à un travertin produit par la source de la Grande Grille et avant l'émergence de l'eau :

| | |
|---|---|
| Sable et argile plastique | 1 gr,865 |
| Silice gélatineuse | 0, 545 |
| Matière organique | Indices. |
| Acide arsénique | 0, 549 |
| Acide phosphorique | Traces. |
| Alumine | 0, 152 |
| Sesquioxyde de fer | 0, 925 |
| Protoxyde de manganèse | 0, 097 |
| Carbonate de strontiane | 0, 200 |

Mais le travertin de cette source possède une composition différente si on le recueille dans les réservoirs qui ont le contact de l'air. Ainsi, tandis qu'avant l'émergence de l'eau il ne contient pas d'acide sulfurique, au contraire, après avoir eu le contact de l'air, cet acide s'y fait remarquer. Il est évident que dans cette circonstance la décomposition de l'eau, quoique peu apparente par le fait, est plus profonde, et que, pendant le jeu des molécules salines, il s'est formé du sulfate de chaux.

Ce sont les eaux minérales bicarbonatées calciques qui servent à obtenir les dépôts naturels ou incrustations dont l'industrie sait habilement tirer parti. Celles qui jouissent au plus haut degré de cette propriété sont situées à Saint-Allyre, à Saint-Nectaire et à Gimeaux (Puy-de-Dôme); aussi les désigne-t-on sous le nom d'*eaux incrustantes*, comme nous venons de le dire. M. le docteur Nivet [2], qui a été à même d'étudier la production des incrustations à Saint-Allyre, s'exprime ainsi :

« Les eaux de la grande source parcourent dans des rigoles découvertes, remplies de copeaux de bois et ensuite de gravier, une étendue de 70 mètres. Elles perdent d'abord beaucoup de carbonate de fer; plus loin leurs dépôts sont plus exclusivement calcaires et moins colorés. Arrivées sur le toit des grottes, elles s'engagent dans des ouvertures pratiquées à cet effet, et elles tombent sur de grosses pierres, d'où elles jaillissent en gouttelettes sur des objets placés autour du jet d'eau. Elles descen-

1. Bouquet. *Histoire chimique des eaux minérales et thermales de Vichy, Cusset, Vaisse, Hauterive et Saint-Yorre*. Paris, 1855, in-8°.

2. Nivet. *Dictionnaire des eaux minérales du département du Puy-de-Dôme*, Clermont, 1846.

dent ainsi d'étage en étage en formant de petites cascades, jusqu'au moment où elles arrivent au ruisseau.

« La même chose a lieu pour la petite source; seulement la longueur des rigoles découvertes de cette dernière est d'environ 38 mètres, et l'eau coule en nappes sur les corps et les médailles dont l'incrustation doit être brillante. Pour faire des médailles lisses et polies, l'eau doit être projetée sous la forme de gouttelettes, sur des moules en creux qu'on peut préparer avec du soufre ou de la gomme laque. Lorsque la croûte est suffisamment épaisse, on laisse sécher le calcaire, et en frappant un coup sec à la jonction du moule et de l'incrustation, on sépare la médaille. »

Les objets que l'on soumet habituellement à l'action incrustante des eaux minérales, sont des bas-reliefs, des bustes, des médailles, des statuettes, coulés primitivement en soufre, ou bien fabriqués en porcelaine, en émail et en terre cuite [1]; des animaux empaillés, des corbeilles pleines de fleurs, des feuilles ou des fruits, des œufs, des nids, des oiseaux, etc. On observe que pendant l'hiver les incrustations de Saint-Allyre sont plus rouges, c'est-à-dire qu'elles sont plus imprégnées de fer que pendant l'été. Cet effet est facile à comprendre : lorsque la température est basse, le bicarbonate de fer, plus stable qu'à l'époque des chaleurs, peut traverser les rigoles sans se déposer en totalité sur les corps destinés à le retenir. C'est seulement lorsque l'évaporation de l'eau est très-active, au moment où elle tombe de cascade en cascade sur les objets à pétrifier, qu'elle abandonne le reste de son oxyde de fer à l'état insoluble.

Tout le monde connaît le pont de Saint-Allyre, qui se forme encore par le dépôt spontané du carbonate de chaux de l'eau de cette source. On estime à $0^{m},081$ la couche de ce sel qui se dépose ainsi dans le cours d'une année.

L'analyse chimique constate entre les eaux minérales bicarbonatées calciques qui jouissent en Auvergne de la propriété de produire des incrustations la plus grande analogie. Ainsi toujours le bicarbonate calcaire y entre dans une très-grande

1. Depuis un certain nombre d'années, on se sert pour certains objets de moules en gutta-percha qui donnent des incrustations du plus admirable effet par la délicatesse des sujets mis ainsi en relief.

proportion ; et toutes, froides, tempérées ou thermales, sont notablement ferrugineuses.

Les incrustations de Saint-Allyre, de Saint-Nectaire et de Gimeaux, les plus remarquables entre toutes, sont presque uniquement constituées par du carbonate neutre de chaux, partie amorphe, partie cristallisé. Elles ont une teinte qui varie avec leur provenance ou les soins apportés pendant leur formation. Celles de Saint-Allyre et de Saint-Nectaire ont un léger reflet blanc sale, tandis que celles de Gimeaux sont d'un blanc plus parfait. Une analyse de ces dernières nous a donné le résultat suivant :

*Incrustation de Gimeaux.*

| | Pour 100 parties. |
|---|---|
| Carbonate de chaux | 89,93 |
| Carbonate de magnésie | 00,16 |
| Carbonate de strontiane | 00,03 |
| Sulfate de chaux | 00,08 |
| Oxyde de fer | 00,02 |
| Silice, alumine | Traces. |
| Chlorure de magnésium | Traces. |
| Eau | 09,78 |
| | 100,00 |

A côté des incrustations se placent les *stalactites* et les *stalagmites* qui se produisent aussi bien avec les eaux douces, mais alors très-calcaires, comme celles d'Arcueil, qu'avec les eaux minérales.

Les stalactites résultent également de la décomposition spontanée du bicarbonate de chaux. L'eau, en coulant goutte à goutte à travers les fentes des rochers, et dans des grottes ou cavernes, dépose peu à peu du carbonate neutre de chaux presque pur, sous la forme de concrétions allongées, coniques, creuses ou pleines intérieurement et dont la surface est hérissée de cristaux de carbonate de chaux sous la forme fibreuse. Toujours les stalactites se produisent à la voûte des cavités souterraines et forment en se joignant aux stalagmites des colonnes parfois énormes. Telle est celle située à Antiparos, dans l'archipel grec, et dont on doit une description détaillée à Tournefort [1].

Les stalagmites sont, comme les stalactites, des concrétions composées de carbonate de chaux à peu près pur ; mais au lieu

1. Tournefort. *Relation d'un voyage du Levant.*

de se former à la partie supérieure des cavernes et à la manière des girandoles, elles sont le résultat de l'évaporation de l'eau saturée de bicarbonate de chaux; elles sont mamelonnées et ont une structure stratiforme et ondulée comme les incrustations de l'Auvergne. Les stalagmites veinées de rouge et de jaune par de l'oxyde de fer qui se précipite à certains moments, ont été désignées sous le nom d'*albâtre oriental*, et leur dureté est souvent assez grande pour qu'on puisse les polir à la manière du marbre.

Les dépôts naturels des eaux sulfurées ne ressemblent en aucune manière à ceux des eaux appartenant aux autres classes. Par leur peu de fixité sous l'influence de l'oxygène ambiant, les composés sulfurés donnent de l'acide sulfhydrique qui est brûlé par l'oxygène. De là, dépôt de soufre mélangé à de la silice, des carbonates de chaux et de magnésie, de l'oxyde de fer, et par-dessus tout des matières organiques en voie de formation et de décomposition, suivant l'état de la température. Il en résulte que les dépôts ont assez souvent une teinte grise ou noirâtre et un aspect boueux, comme à Ax.

Les eaux chlorurées déposent à l'air avec d'autant plus d'abondance qu'elles renferment plus d'acide carbonique et de sels de chaux et de magnésie, et se comportent à peu près de la même manière que les eaux bicarbonatées sodiques et calciques.

Les dépôts naturels des eaux chlorurées de Luxeuil, sont sans contredit les plus remarquables. Les eaux de ces sources, qui sont, comme on sait, très-manganésiennes, donnent des dépôts bruns ou noirs composés de la manière suivante, d'après un travail de M. Ossian Henry fils [1].

*Dépôt du Bain des Dames (source manganésienne).*

| | |
|---|---|
| Silice | 4,144 |
| Sesquioxyde de manganèse | 61,638 |
| Sesquioxyde de fer | 1,036 |
| Sulfate de baryte | Indices. |
| Silicate de manganèse<br>Baryte | 32,100 |
| Matière organique<br>Acide crénique | 1,082 |
| Arsenic | Traces. |
| | 100,000 |

1. Ossian Henry fils. *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*. Paris, 1855-1856, t. II.

La source ferrugineuse de cette station produit un dépôt muqueux qui surnage les bassins de réception des eaux et qui est ainsi constitué d'après le même chimiste :

| | |
|---|---|
| Silice | 15,625 |
| Sesquioxyde de fer | 61,055 |
| Sesquioxyde de manganèse | 0,563 |
| Dépôt micacé | 10,125 |
| Sulfate de baryte | Indices. |
| Silicate de manganèse } Baryte } | 12,632 |
| Arsenic | Quantité notable. |
| Cuivre | Traces. |
| | 100,000 |

Ces dépôts, par suite de la grande quantité d'oxyde de manganèse qu'ils renferment et qui provient des mines de manganèse situées dans le voisinage, sont, on peut le dire, uniques dans leur genre.

Les calcaires oolitiques et les pisolites, ainsi que les oolites ferrugineuses si remarquables par leurs formes arrondies, ont pour origine des grains de sable sur lesquels les sources incrustantes ont déposé insensiblement leurs principes calcaires et ferrugineux.

Depuis longtemps on a cherché à introduire dans la thérapeutique les dépôts naturels abandonnés sur le sol ou dans les réservoirs par les eaux minérales, surtout ceux dans lesquels le fer se fait remarquer en abondance. Il est bien évident que ces substances médicamenteuses ne peuvent pas plus représenter l'eau qui leur a donné naissance, qu'une eau minérale artificielle n'a de l'analogie avec une eau minérale naturelle. Toujours le fer s'y trouve à l'état de sesquioxyde insoluble, mélangé avec des matières terreuses également insolubles, dont les propriétés médicales sont loin d'être parfaitement spécifiées. Dans ces dépôts ocreux on trouve encore des proportions souvent assez grandes d'arséniate de fer; d'où il résulte qu'ils constituent des médicaments sur la valeur desquels l'expérience a besoin de se prononcer d'une manière un peu plus formelle qu'elle ne l'a fait jusqu'à ce jour.

### § IV. — Limon et boue des eaux minérales.

A côté des dépôts solides des eaux minérales viennent se

placer les dépôts des parties liquides auxquelles on donne plus communément, en thérapeutique thermale, les noms de *limon minéral* et de *boue médicinale*.

Les boues médicinales ont pour origine de vastes dépôts souterrains d'humus et de débris de végétaux (tourbe) situés dans le voisinage ou sur les griffons mêmes des sources, et que les eaux entraînent insensiblement avec elles par leur mouvement ascensionnel. Les plus remarquables sont situées à Saint-Amand (France), et à Franzensbad (Bohême), qui vont nous servir ici de modèles.

La boue de Saint-Amand est d'un brun noirâtre et répand une odeur très-prononcée d'acide sulfhydrique : sa température au moment où elle sort du sol avec l'eau minérale est de 23 à 24° cent.

Une analyse déjà ancienne faite par Pallas assigne à l'eau boueuse de St-Amand la composition suivante pour 100 parties :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique | 0,100 |
| — sulfhydrique | 0,330 |
| — silicique | 301,000 |
| Carbonate de chaux | 15,699 |
| — de magnésie | 5,680 |
| — de fer | 14,500 |
| Soufre | 2,000 |
| Matière extractive } — végéto-animale } | 80,250 |
| Eau | 577,170 |
| | 999,729 |

Ainsi qu'il est facile de le prévoir, la boue de Saint-Amand ne possède pas une composition identique dans toute son épaisseur qui est également très-variable. D'après M. Charpentier, elle est formée de trois couches superposées: une supérieure, de nature tourbeuse et argileuse ; une moyenne, argileuse; et enfin une inférieure composée de silice, de carbonate de chaux, d'oxyde de fer et d'alumine. C'est à travers cette dernière couche dont l'épaisseur est de 2 mètres à 50 mètres, que, sur une étendue de 27 mètres en carré long, sourdent un grand nombre de sources d'eau sulfureuse, qui, en délayant la couche supérieure, produisent la véritable boue.

A Franzensbad les eaux minérales qui contiennent la boue médicinale sortent d'une immense prairie marécageuse qui n'a pas moins de 2 kilomètres de surface, et la couche de tourbe qui s'y trouve accumulée varie de 1 à 6 mètres.

De toutes parts s'échappent des gaz composés d'acide carbonique, d'hydrogène carboné, d'hydrogène sulfuré plus ou moins imprégnés de sulfhydrate d'ammoniaque.

Voici, d'après M. Radig, la composition de la boue de Franzensbad à l'état naturel et sèche, puis abandonnée pendant plusieurs mois à l'air et dite oxydée.

| | | SUR 1000 PARTIES | |
|---|---|---|---|
| | | terre fraîche. | terre oxydée. |
| Parties solubles dans l'eau. | Sulfate de potasse | 0,37 | 0,19 |
| | — de soude | 8,61 | 11,46 |
| | — de magnésie | 2,80 | 1,24 |
| | — de chaux | 7,00 | 26,90 |
| | — d'alumine | 3,70 | 7,93 |
| | — de protoxyde de fer | 3,80 | 97,78 |
| | — de protoxyde de manganèse | » | 0,57 |
| | Acide sulfurique des bisulfates | » | 47,96 |
| | Silice | 0,74 | 0,59 |
| | Acide crénique | 7,30 | 28,18 |
| | Matière humique | » | |
| | Perte | 1,00 | 0,18 |
| | | 35,32 | 222,98 |
| Parties insolubles dans l'eau. | Phosphate de fer | 26,92 | 1,85 |
| | Bisulfure de fer | 162,24 | 28,45 |
| | Monosulfure de fer | » | 3,51 |
| | Soufre | 23,48 | » |
| | Silice | 0,73 | 2,30 |
| | Soude, alumine, chaux, manganèse | 8,40 | 12,57 |
| | Strontiane | » | 0,40 |
| | Acide humique et charbon humique | 166,00 | » |
| | Acide humique | » | 421,00 |
| | Matières résineuses | 28,00 | 44,00 |
| | Parties non comprises | 5,86 | 79,73 |
| | Parties organiques | 542,66 | 408,16 |
| | Perte | 35,35 | |
| | | 1000,00 | 1000,00 |

Avons-nous besoin d'ajouter que cette analyse est approximative? Car la composition des boues de Franzensbad varie suivant les saisons, le lieu et la manière dont on la recueille.

La boue de Franzensbad n'est pas toujours employée dans son état normal. On lui fait subir le plus ordinairement une préparation qui consiste à enlever la terre marécageuse par

fragments cubiques volumineux que l'on abandonne ensuite à l'air pendant 6 mois environ, afin d'en favoriser l'oxydation. La terre s'est oxydée au contact de l'air, les sulfures se sont convertis en sulfates et la matière organique a été notablement modifiée dans sa constitution; des produits solubles ont pris naissance aux dépens des produits insolubles, et le sulfure de fer qui, par exemple, formait la partie prédominante de la boue à l'état naturel a produit à lui seul la sixième partie de la terre.

Pendant les jours les plus chauds de l'année on rencontre sur la surface du marécage de Franzensbad des efflorescences salines que l'on dissout dans l'eau minérale et qu'on laisse ensuite cristalliser. On obtient ainsi un sel mixte qui porte le nom de sel d'Égra et qui possède, d'après M. Specz, la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Sulfate de soude | 690 |
| Chlorure de sodium | 200 |
| Sulfate de fer | 100 |
| Eau | 10 |
| | 1000 |

Nous pensons qu'il est important pour l'histoire des eaux minérales de distinguer les boues médicinales ou les limons minéraux, du *limon végétal,* qui consiste uniquement en conferves dans un état plus ou moins avancé de végétation.

Les boues médicinales les plus employées en France, après celles de Saint-Amand, sont situées à Barbotan (Gers); à Dax (Landes); à Bourbonne (Haute-Marne); à Castera-Verduzan (Gers); enfin à Availles ou Absac (Vienne).

### § V. — Dépôts de l'eau de mer.

L'eau des mers ne produit pas, comme les eaux douces et les eaux minérales proprement dites, des dépôts spontanés. On ne peut en effet considérer comme tels les sels solubles que l'on extrait dans les marais salants, là où la nature est plus puissamment aidée par la main des hommes. Nous renverrons donc aux ouvrages spéciaux pour tout ce qui a trait à l'extraction du sel marin.

# LIVRE QUATRIÈME

## ANALYSE CHIMIQUE DES EAUX DOUCES ET DES EAUX MINÉRALES

---

## CHAPITRE I

### OPÉRATIONS ANALYTIQUES PRÉLIMINAIRES

Avant de faire connaître la manière de procéder à l'examen chimique des eaux douces et des eaux minérales, nous allons soumettre à l'attention de l'opérateur certaines précautions sans lesquelles toute analyse, soit qualitave, soit quantitative, peut devenir, ou inexacte, ou incomplète.

#### § Ier. — Eaux douces.

A l'état de neige ou de glace, l'eau solide est abandonnée à elle-même dans un endroit dont la température est un peu supérieure à 0°. Après sa liquéfaction l'eau douce, encore chargée de ses principes gazeux, est filtrée afin de la débarrasser des matières étrangères qu'elle contient toujours en suspension. On en retire, au moyen de l'appareil qui sera décrit ailleurs, les gaz azote et oxygène par l'action de la chaleur. On procède ensuite à son analyse qualitative et au besoin quantitative, en suivant les modes ordinaires pour les autres eaux.

Pour les eaux douces de sources, de puits, et pour celles qui sont courantes ou stagnantes, l'analyse se compose de deux parties distinctes : l'une qui se pratique sur les lieux où elles sont situées, l'autre dans le laboratoire, mais alors avec des eaux transportées, et dans tous les cas peu de temps après leur puisement.

Sur les lieux on détermine le degré de température, la nature

du terrain où elles se trouvent, leurs propriétés physiques et leur action sur les principaux réactifs.

La fixation de l'acide carbonique et celle des bicarbonates, la séparation des éléments de l'air, enfin le dosage des matières minérales ou organiques normales ou accidentelles, constituent la seconde phase de l'analyse, propre du reste aux eaux minérales, comme nous le dirons par la suite.

## § II. — Eaux minérales.

Il est absolument nécessaire que le chimiste chargé d'une analyse d'eau minérale se rende sur le lieu même de la source. Là, il étudie la constitution géologique du sol, les propriétés physiques et le débit de l'eau. Il en puise la quantité qui servira plus tard à ses recherches et il recueille les dépôts. Il exécute encore plusieurs opérations préliminaires et indispensables, comme la détermination des sulfures à l'aide du sulfuromètre, et celle de l'air dissous et libre ; il prend la température de l'eau, et il fixe avec le chlorure de baryum ammoniacal et le nitrate d'argent ammoniacal, l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique, tant libres que combinés ; enfin, il pratique l'analyse qualitative au moment où l'eau jaillit ; toutes manœuvres qui ne peuvent s'opérer sur les eaux transportées sans s'exposer à des erreurs graves.

Cependant, il faut bien le dire, un grand nombre d'autorisations d'exploitation, pour ne pas dire toutes, sont accordées avec des eaux puisées par des personnes les plus étrangères à la médecine et à la chimie. Pour cela on fournit aux propriétaires quelques données sur les moyens à employer pour que les eaux arrivent dans leur plus grand état de pureté. Voici l'instruction de l'Académie de médecine pour le puisement et l'envoi des eaux destinées ultérieurement à l'analyse [1].

### CERTIFICATS DES PUISEMENTS.

ART. 1er. Un puisement d'eau minérale ne saurait avoir de caractère légal qu'autant qu'il aura été opéré en présence des autorités (maires, adjoints) de l'endroit où sourdent les sources.

1. *Bulletin de l'Académie de médecine*, 1844-1845, t. X, p. 760.

De plus, ces certificats doivent toujours être joints à l'envoi des eaux minérales.

ÉPOQUE DES PUISEMENTS.

ART. 2. Pour opérer le puisement d'une eau minérale, il faut toujours agir par un beau temps et dans une saison sèche, éloignée de l'époque des pluies ou de la fonte des neiges. Les mois les plus favorables sont ceux de juin, juillet, août, septembre, octobre, et quelquefois même novembre, si l'automne n'a pas été pluvieux.

Pour les eaux gazeuses, le matin convient mieux que l'heure de la journée où la chaleur est plus forte.

RENSEIGNEMENTS QUI DOIVENT ACCOMPAGNER L'ENVOI DES EAUX.

ART. 3. Aux certificats de puisement, il sera essentiel de joindre des renseignements précis sur la disposition des sources et sur leur abondance; enfin sur la nature du terrain où elles sourdent ou qui les environne.

On notera particulièrement, en outre, s'il se dégage du gaz au bouillon et si l'eau présente, soit des conferves à la surface ou au fond des bassins, soit des dépôts sur les divers points de son trajet.

QUANTITÉS D'EAU A EXPÉDIER.

ART. 4. Il est indispensable d'expédier toujours 15 à 20 litres du liquide, surtout si les principes minéralisateurs y paraissent nombreux et variés.

Et s'il y a plusieurs sources, au moins 10 litres de chacune d'elles.

CHOIX DES VASES ET DES BOUCHONS.

ART. 5. Il faut prendre, pour l'expédition des eaux, des bouteilles en verre noir parfaitement propres et lavées avec de l'eau des sources, puis ne faire usage que de bouchons de liége neufs, préalablement trempés pendant plusieurs jours dans l'eau minérale elle-même.

MODE DE PUISEMENT ET SOINS A APPORTER A CETTE OPÉRATION.

ART. 6. Si la disposition des sources et la température du liquide le permettent, on doit faire le puisement en tenant à plusieurs pouces la bouteille renversée, et en la redressant immédiatement au-dessous de la surface du liquide.

Si cette eau au contraire est trop chaude, et si la disposition de la source ou du puits est trop profonde, on agira de la manière suivante : la bouteille sera maintenue à son fond A et à son goulot B par deux cordes. A la partie B, on assujettira un poids qui permettra au vase d'être immergé dans la source en sens inverse. Lorsqu'il sera plongé convenablement à l'aide de la corde A, on le redressera en tirant celle-ci à soi; cela fait, on le laissera se remplir complètement du liquide.

On aura soin de ne jamais plonger les bouteilles jusqu'au fond des sources, pour éviter d'agiter le limon qui s'y trouve et de le mettre en suspension, ce qui troublerait la limpidité de l'eau minérale.

PRÉCAUTIONS POUR LES EAUX FROIDES ET CHAUDES.

ART. 7. *Eaux froides.* — Lorsque les eaux sont froides, ou lorsqu'elles ont une température de 20 à 25°, on peut, aussitôt le puisement, opérer le bouchage avec les soins convenables, c'est-à-dire avec des bouchons neufs, trempés à l'avance dans l'eau minérale, et assez justes pour n'entrer dans le goulot qu'à l'aide d'une certaine pression; mais si les eaux ont une température assez élevée, il faut agir autrement.

*Eaux chaudes.* — Après avoir préalablement échauffé les bouteilles en les plongeant dans l'eau des sources, on les remplira du liquide, et avant de les boucher, on les laissera refroidir, à l'abri du contact de l'air, en les bouchant imparfaitement et les plaçant dans un baquet rempli à l'avance d'eau minérale, à quelques pouces de la surface liquide, et jusqu'à complet refroidissement; après quoi on achèvera le bouchage de la bouteille de la manière indiquée ci-dessus.

SOINS PARTICULIERS POUR DIVERSES ESPÈCES D'EAUX MINÉRALES.

ART. 8. Quelques espèces d'eaux minérales exigent des soins particuliers pour être mises en bouteilles :

1° Ainsi pour les eaux sulfureuses il faut remplir presque complétement les bouteilles, afin de laisser dans le vase le moins d'air possible.

2° Pour les eaux ferrugineuses on prendra le même soin et on fera usage de bouteilles en verre noir, de préférence, la lumière contribuant à décomposer rapidement certaines eaux de ce genre. Pour cette espèce, on se servira de bouchons qu'on aura abandonnés pendant quelques jours dans la source.

3° Les eaux alcalines gazeuses ou acidulées seront un instant exposées à l'air avant d'être bouchées; le bouchon devra être ensuite assujetti au moyen d'un fil de fer ou d'une capsule métallique solidement adaptée.

4° Quant aux eaux salines, naturellement peu gazeuses et moins altérables à l'air, il suffira de les renfermer dans des bouteilles de verre ou dans des cruchons faits d'un verre non poreux, recouverts d'un bon vernis à l'intérieur et à l'extérieur, puis bouchés toujours très-exactement.

GOUDRONNAGE OU CAPSULAGE DES BOUTEILLES.

ART. 9. Les vases ainsi remplis et bouchés, on doit, afin de prévenir l'altération du liége et remédier à sa porosité, le recouvrir de quelque enduit particulier; c'est l'opération qui porte le nom de *goudronnage.*

Elle s'effectue en faisant fondre à une douce chaleur des mastics (composés de poix-résine, de cire, de térébenthine, etc.), et y plongeant le bouchon jusqu'à la naissance du col de la bouteille, retirant et laissant refroidir. Le mastic ne doit pas être trop chaud, mais presque pâteux, et le bouchon recouvert préalablement d'une calotte de toile fine ou en peau amincie. On remplace avantageusement le mastic par les capsules métalliques, qu'on adapte à l'aide d'un appareil approprié. A défaut de mastic (dit goudron), on pourra faire usage de cire jaune ramollie par un peu de graisse ordinaire.

SUBSTANCES ACCESSOIRES AUX EAUX QU'IL SERA BON DE JOINDRE A L'EXPÉDITION DE CES DERNIÈRES.

ART. 10. Dans certaines eaux du genre de celles dites sulfureuses, et surtout dans les eaux alcalines, on remarque la production plus ou moins abondante de diverses conferves ou de matières ayant l'apparence de glaires formées par des principes particuliers.

Ces substances devront être jointes à l'envoi des eaux et expédiées dans des bouteilles remplies de l'eau minérale qui les a fournies. Il existe aux sources ferrugineuses, dans les bassins et le long des conduits, des dépôts rougeâtres dont une partie devra être également envoyée dans des flacons. Enfin on n'omettra pas de joindre à ces expéditions quelques fragments des roches d'où sourdent les sources.

ESSAIS A FAIRE AUX SOURCES PAR LES PERSONNES PRÉPOSÉES A LEUR CONSERVATION OU PAR LES HOMMES DE L'ART.

ART. 11. Comme il est souvent très-important d'apprécier aux sources mêmes la proportion de certains principes fugaces ou facilement altérables, tels que ceux qui sont de nature sulfureuse, il sera bon d'ajouter, dans deux ou trois bouteilles, 2 grammes de nitrate d'argent cristallisé, avec des étiquettes indiquant cette addition. Mais en outre, s'il existe auprès des sources des médecins ou des pharmaciens, on fera plusieurs essais avec le sulfhydromètre de M. Dupasquier, en variant les épreuves à plusieurs époques de la journée.

Les résultats de ces essais sulfhydrométriques seront notés scrupuleusement et annexés aux certificats et aux renseignements demandés.

EXPÉDITION DES EAUX.

ART. 12. Quand tous les soins prescrits dans les précédents articles auront été remplis, il sera indispensable de faire immédiatement l'envoi de l'eau minérale, dans des caisses bien scellées, afin que le chimiste chargé du soin de l'analyse éprouve le moins de retard possible et examine l'eau peu de temps après son puisement.

Toutes ces précautions sont indispensables sans doute pour le but que l'on se propose, mais, à notre avis, elles ne suffisent pas, et s'il nous était permis d'exprimer un vœu ici, c'est que jamais une autorisation d'exploitation ne devrait être accordée sans que le chimiste chargé de ce soin se fût rendu compte par lui-même des avantages et des inconvénients à introduire dans la pratique médicale des eaux minérales ou insignifiantes, ou mal captées et mal aménagées. Pour tous ceux qui ont visité les stations hydro-minérales, le nombre de ces dernières est plus grand qu'on le croit généralement.

Il y aurait aussi un grand intérêt à ce que l'autorisation spécifiât d'une manière formelle si l'eau minérale doit être utilisée

en boisson ou en bains. On n'aurait pas alors le spectacle de certains industriels qui, guidés uniquement par l'appât du lucre, transforment des eaux minérales froides et non susceptibles d'être chauffées, en eaux thermales, et cela à l'aide des moyens les plus défectueux.

Il est encore de la plus grande importance que l'analyse d'une eau minérale, à quelque classe qu'elle appartienne, soit entreprise immédiatement après le puisement, car le séjour plus ou moins prolongé dans des bouteilles tend généralement à changer la nature des sels primitifs. Ainsi, une eau bicarbonatée, sulfatée ou chlorurée peut, avec le temps, et sous l'influence de la matière organique accidentelle, devenir sulfurée. Nous ne parlons pas de la détermination de l'acide sulfhydrique ou des sulfures, nous avons dit précédemment que ces principes pouvaient tantôt diminuer, tantôt augmenter, suivant le temps que les eaux sulfurées ont été conservées en bouteilles, et la nature spéciale des matières qu'elles renferment.

# CHAPITRE II

## ANALYSE CHIMIQUE QUALITATIVE

Tous les essais dont nous allons parler maintenant ont été exécutés, pour le besoin de cet ouvrage, avec des échantillons d'eaux douces et d'eaux minérales froides, tempérées et thermales de provenances différentes, aux sources mêmes ou avec des eaux transportées, mais dans un parfait état de conservation. Nous avons choisi pour cela celles qui étaient les mieux caractérisées quant à leurs propriétés physiques et chimiques, et c'est de l'ensemble des réactions obtenues que nous avons tiré les conclusions suivantes.

Beaucoup de réactifs mis en présence des eaux minérales, en général, produisent des colorations et des précipités identiques. Cependant il en existe un certain nombre qui se comportent d'une manière spéciale, suivant la classe à laquelle les eaux appartiennent. Pour l'étude que nous allons entreprendre maintenant, il convient donc, comme nous l'avons fait précé-

demment, de classer les eaux minérales en eaux *bicarbonatées, sulfurées, sulfatées et chlorurées.*

## § Ier. — Eaux douces.

*Papier bleu de tournesol.* — Lorsqu'on plonge une bandelette de papier bleu de tournesol dans une eau douce de rivière, de source ou de puits, on observe qu'elle prend une légère teinte rouge vineux. Afin d'avoir un terme de comparaison, on réitère l'opération avec de l'eau distillée bouillie. Ordinairement ce changement de teinte est attribué à la présence d'un acide libre, carbonique par exemple. Dans l'espèce, la réaction laisse dans le doute sur la nature de la substance qui a rougi le papier de tournesol, car si les bicarbonates de potasse et de soude ramènent légèrement au bleu le papier de tournesol rougi, l'acide carbonique, les bicarbonates de chaux et de magnésie donnent tous les trois des réactions inverses, c'est-à-dire qu'ils font passer le papier bleu de tournesol au rouge. Cependant, comme les bicarbonates terreux ne peuvent exister en solution qu'à la faveur de l'acide carbonique, on est en droit de conclure que c'est principalement le gaz carbonique qui a ainsi fait virer la teinte du tournesol.

*Papier rouge de tournesol.* — Avec les eaux telles qu'on les puise, le papier rouge de tournesol n'est jamais influencé ; mais si on les fait bouillir pendant quelques instants, les bicarbonates terreux sont ramenés à l'état de sels neutres, dont une partie se précipite et une autre reste en solution. Les bicarbonates alcalins ont passé à l'état de sesquicarbonates et même de carbonates neutres si l'ébullition a été très-active ; ce mélange de sels solubles ramène alors le papier rouge de tournesol au bleu.

*Papier d'acétate de plomb basique.* — Dans toutes les eaux potables et non ordinairement potables, économiques et même industrielles, le papier d'acétate de plomb reste parfaitement blanc. Il n'acquiert une teinte jaune ou brune qu'avec les eaux déjà en partie décomposées, beaucoup d'eaux insalubres par exemple, et surtout corrompues. Cette dernière réaction indique alors la présence de l'acide sulfhydrique ou d'un sulfure.

*Papier de troëne.* — Nicklès a fait la remarque que le principe rouge des baies de troëne, au contact du bicarbonate de chaux, se colorait en bleu. Il suffit, en effet, de plonger une bandelettee de papier imprégnée de ce réactif dans une eau bicarbonatée calcique pour obtenir peu de temps après une coloration bleue très-manifeste.

*Papier de fleur de mauve.* — Suivant M. Goppelsroeder, le papier sur lequel on a fixé préalablement la matière colorante de la fleur de mauve (malva arborea), plongé dans une eau qui contient une quantité sensible de bicarbonates alcalins ou terreux se colore rapidement en bleu. Ce réactif est plus sensible que les papiers de tournesol et de curcuma pour découvrir le bicarbonate de chaux. Nicklès le considère même comme supérieur au papier de troëne, car il n'est pas impressionné par l'ammoniaque comme l'est ce dernier qui s'altère si promptement en présence de cet alcali.

*Alcool à 40°* — L'alcool versé dans les eaux potables de rivières et de presque toutes les sources ne change pas leur limpidité ; celles qui sont très-séléniteuses, comme les eaux des puits de Belleville, louchissent et déposent avec le temps des traces de sulfate de chaux, encore faut-il que l'alcool soit en grand excès. On sait en effet que le sulfate de chaux est moins soluble dans l'eau alcoolisée que dans l'eau ordinaire.

*Teinture de noix de gallè. — Solution aqueuse de tanin.* — Ces réactifs n'apportent aux eaux douces en général aucun changement appréciable dans le premier moment. Si on abandonne le mélange à lui-même pendant plusieurs heures, on observe qu'il louchit d'une manière visible et qu'il a pris une légère teinte verdâtre sale : du tannate et du gallate de fer ont pris naissance, et comme ces sels sont à l'état de diffusion extrême, ils colorent seulement l'eau en vert ; une quantité de fer un peu plus forte la colorerait en brun violet. Quelques eaux douces de sources nous ont donné ce dernier résultat, mais moins souvent qu'avec les eaux douces courantes et beaucoup d'eaux de sources très-potables.

*Teinture de savon.* — Suivant la quantité de chaux et de magnésie que les eaux douces contiennent, la teinture alcoolique de savon donne tantôt un trouble toujours apparent, tantôt un précipité blanc caillebotè volumineux qui se rassemble à la partie supérieure du liquide.

Dans cette réaction, la plus anciennement connue et la plus sensible pour apprécier la valeur des eaux douces, il se produit des oléates et des margarates de chaux et de magnésie très-peu solubles.

Pour Dupasquier, tous les sels de chaux dissous dans les eaux naturelles, auraient la propriété, sauf le bicarbonate, de former ainsi des savons calcaires à peu près insolubles dans l'eau. Le bicarbonate de chaux et la teinture de savon communiqueraient seulement au liquide une teinte opaline sans précipité. Nous verrons plus loin MM. Boutron et Boudet se servir avec avantage de ce procédé pour doser ensemble la chaux et la magnésie des eaux douces.

*Teinture de bois de campêche.* — La teinture alcoolique de bois de campêche colore, comme on sait, l'eau distillée en jaune rougeâtre. Avec les eaux douces naturelles, la teinte varie, au contraire, du rouge jaunâtre au cramoisi et au violet foncé.

Cette réaction a été indiquée par Dupasquier pour décéler dans les eaux la plus légère trace de bicarbonate de chaux ; mais elle ne peut servir que lorsque les bicarbonates de potasse et de soude font défaut. Il devient donc nécessaire de s'assurer de la présence et de l'absence de ces derniers ; pour cela on fait deux essais comparatifs à l'aide du sulfate de cuivre et du chlorure de calcium. On prend trois verres à expérience contenant de l'eau à essayer : dans l'un on verse de la teinture de bois de campêche et on constate l'intensité de la coloration, dans le second verre on ajoute du chlorure de calcium, et si elle renferme des bicarbonates alcalins, elle donne un précipité ; dans le troisième enfin on verse une solution de sulfate de cuivre qui précipite seulement avec le bicarbonate de chaux.

Voilà la réaction telle qu'elle a été indiquée par Dupasquier, mais nous devons dire qu'elle ne conduit pas à des résultats très-nets ; ainsi, nous avons vu que la plupart des eaux douces se troublaient et déposaient

du carbonate de cuivre avec le sulfate de ce métal, et au contraire restaient transparentes avec le chlorure de calcium. Non-seulement il ne peut servir à faire distinguer les bicarbonates alcalins et terreux, soit seuls, soit mélangés, mais encore les carbonates neutres de potasse et de soude, car la teinture versée dans l'eau distillée contenant du carbonate neutre de ces bases passe du jaune rougeâtre au cramoisi foncé. Mais toutes les fois qu'il s'agit de comparer la quantité de bicarbonates alcalins et terreux dissous dans des eaux de différentes provenances, la teinture de campêche conduit à des résultats très-satisfaisants ; à ce titre nous la recommandons ici aux analystes.

*Potasse, soude, ammoniaque.* — Ces réactifs présentent avec les eaux douces des phénomènes absolument semblables.

Lorsqu'on verse seulement quelques gouttes de potasse, de soude ou d'ammoniaque liquides dans une grande quantité d'eau douce, celle-ci louchit, mais le produit insoluble qui en résulte disparaît dès qu'on le dissémine dans la masse; en continuant l'addition des réactifs, le trouble devient plus apparent, et après plusieurs heures de repos, le précipité s'est rassemblé. Son examen démontre qu'il est composé de carbonate de chaux et de magnésie, et non de magnésie caustique comme on pourrait le supposer. En ajoutant, au contraire, un grand excès d'alcali, ou mieux en versant l'eau dans le liquide ammoniacal, le dépôt est moins volumineux et est constitué par la magnésie. On a là un exemple de l'influence des masses sur les réactions chimiques.

L'analyse de l'un de ces dépôts provenant de plusieurs litres d'eau de la Seine nous a fait reconnaître l'existence de traces de fer, mais non d'alumine ; celle-ci était restée en solution dans la masse du liquide alcalin.

*Eaux de chaux et de baryte.* — L'eau de chaux versée dans toutes les eaux douces en précipite du carbonate de chaux qui disparaît dans le premier moment, parce qu'il se convertit en bicarbonate soluble à l'aide de l'acide carbonique libre ; lorsque le réactif est en excès, il ne se forme plus que du carbonate neutre qui alors ne se dissout pas.

Dans les eaux douces potables, l'eau de baryte se comporte de la même manière ; mais le précipité est composé de carbonate et de sulfate de baryte en proportions à peu près égales ; avec les eaux séléniteuses, le précipité est instantané et composé surtout de sulfate de baryte.

*Acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique.* — Dans le premier moment, les acides minéraux ne paraissent pas produire de réaction lorsqu'on les ajoute en léger excès dans les eaux douces et froides. Après quelques instants, on aperçoit quelques bulles de gaz extrêmement peu volumineuses qui nagent dans la masse du liquide et qui se déposent sur les parois intérieures du vase : ce gaz n'est que de l'acide carbonique libre. Mais la plus grande partie de ce dernier est restée en solution, car si on fait chauffer le liquide, on obtient tout de suite un mélange gazeux composé d'acide carbonique, d'oxygène et d'azote.

*Acides oxalique et tartrique.* — Le premier de ces acides trouble les eaux douces en raison de la proportion de chaux qu'elles renferment ; avec les eaux des rivières par exemple, l'oxalate de chaux qui prend naissance, ne s'observe qu'au bout d'une ou deux minutes; avec les

eaux très-calcaires, séléniteuses ou autres, le précipité est instantané et plus abondant. Avec beaucoup d'eaux de sources des terrains primitifs, le résultat est nul, parce que la petite quantité d'oxalate de chaux produit entre en dissolution.

L'acide tartrique ne louchit ni les eaux potables pures, ni les eaux séléniteuses et calcaires, le tartrate de chaux étant encore plus soluble que l'oxalate.

*Chlorure de baryum.* — Le chlorure de baryum donne presque toujours dans les eaux douces un trouble ou un précipité blanc composé de carbonate et de sulfate de baryte qui devient plus apparent si on fait bouillir le mélange. Dans ce cas, une partie du carbonate de baryte a passé, avec l'eau à froid, à l'état de bicarbonate soluble ; mais si on le chauffe, il repasse à l'état de carbonate neutre. On remarque en effet que pendant l'ébullition il se dégage de l'acide carbonique tenu en dissolution, puis provenant de la décomposition du bicarbonate de baryte.

Le dépôt mixte, traité par un acide autre que l'acide sulfurique, diminue de volume ; tout le carbonate est décomposé, et il ne reste que du sulfate de baryte insoluble, aussi le chlorure de baryum est-il le réactif que l'on emploie toujours pour reconnaître l'acide sulfurique. Les eaux séléniteuses précipitent plus abondamment que les eaux des rivières. Quelques-unes, émanant des roches, ou bien n'ayant coulé que sur un sol siliceux et à peine minéralisées, restent limpides après l'addition du chlorure de baryum acide. La réaction n'est pas suffisante pour prouver que les sulfates font défaut, car le sulfate barytique n'est pas d'une insolubilité complète dans l'eau et surtout lorsqu'elle est acidulée. Pour plus de certitude il convient alors de faire évaporer plusieurs litres d'eau et de faire réagir le chlorure de baryum sur le résidu acidulé et filtré, on voit alors le mélange louchir constamment. Jamais il ne nous est arrivé de trouver une eau douce complétement privée de sulfates.

*Chlorure de baryum ammoniacal.* — Dans toutes les eaux douces, l'addition de ce réactif donne lieu et tout de suite à un précipité blanc composé de carbonate, de sulfate et de phosphate de baryte ; c'est par ce moyen qu'on arrive, comme nous le verrons plus loin, à apprécier la quantité d'acide carbonique libre et combiné dissous dans les eaux douces et dans les eaux minérales.

*Chlorure de calcium.* — Le chlorure de calcium dans les eaux douces potables et non potables ne les trouble ni ne les précipite.

De ce que ce réactif produit du carbonate de chaux avec les bicarbonates de soude et de potasse, on en a conclu que les eaux douces ne renfermaient pas de bicarbonates alcalins, mais seulement des bicarbonates terreux. La déduction ne nous paraît pas vraisemblable : en effet, lorsqu'on traite des traces seulement de bicarbonate de potasse ou de soude par du chlorure de calcium, il ne paraît d'abord rien se produire, mais au bout de quelques minutes, on voit le mélange louchir, puis précipiter du carbonate de chaux. Les choses ont-elles lieu de la même manière dans les eaux? Pas le moins du monde. Si le chlorure de calcium ne précipite pas de carbonate de chaux, c'est qu'il s'y trouve toujours un excès d'acide carbonique qui empêche la précipitation, autrement dit qui maintient les bicarbonates de chaux et de magnésie.

Vient-on à ajouter un alcali, alors les bicarbonates neutres de chaux et de magnésie se déposent.

Le chlorure de calcium ne peut donc servir avec avantage pour déceler la présence de l'acide carbonique, à moins qu'on n'y ajoute préalablement un alcali.

*Chlorure d'or.* — L'addition du chlorure d'or dans les eaux douces potables ne donne lieu à aucune coloration ni à aucun précipité. Les eaux douces de mauvaise nature qui renferment des proportions notables de matière organique se colorent au contraire en violet, puis il se précipite de l'or métallique en poudre très-ténue. La matière organique a joué dans cette circonstance le rôle de corps réducteur, et la réaction est encore plus évidente si on a exposé le liquide à l'action des rayons lumineux et solaires.

*Chlorure de platine.* — Ce réactif ne précipite jamais ni ne louchit les eaux douces, de quelque nature qu'elles soient, le chlorure double de platine et de potassium qui s'est formé étant soluble dans l'eau.

*Cyanure jaune.* — Même après plusieurs heures de contact, le cyanure jaune de potassium et de fer ne change la teinte ni ne précipite les eaux douces, en général.

*Cyanure rouge.* — Avec ce réactif, les eaux douces se colorent seulement en jaune, teinte provenant du sel lui-même. Comme avec le cyanure jaune, il ne se produit pas de précipité.

Ces résultats ne sont pas suffisants pour prouver que le fer fait défaut dans les eaux; on sait que toutes contiennent du fer en quantité facile à doser en employant plusieurs litres du liquide. Si la réaction est négative, c'est que le bleu de Prusse n'est pas absolument insoluble dans l'eau.

*Carbonates de potasse et de soude.* — La dissolution des carbonates alcalins produit dans les eaux tantôt un louche appréciable, tantôt un dépôt volumineux composé de carbonates de chaux et de magnésie; la réaction est d'autant plus apparente que les bases terreuses existent en plus grande quantité, mais toujours les premières portions des carbonates disparaissent par l'agitation, en raison de leur solubilité, à la faveur de l'acide carbonique libre et dissous. En ajoutant un excès des réactifs, les précipités sont plus abondants et de plus ne se redissolvent pas.

*Sulfate de soude.* — Quelle que soit la proportion de chaux dissoute, le sulfate de soude ne trouble pas la transparence et à plus forte raison ne précipite pas les eaux douces. Même en opérant avec les eaux séléniteuses des puits de Paris, il ne se dépose pas de sulfate de chaux ainsi qu'on l'a écrit.

*Sulfate de cuivre.* — Toutes les eaux douces, les plus calcaires comme les plus propres à la boisson et les moins chargées de principes minéraux, traitées par le sulfate de cuivre, ne se troublent pas dans le premier moment; mais après quelques minutes, souvent moins, elles louchissent peu à peu, se troublent complétement, et il se dépose du carbonate de cuivre mélangé à une petite quantité de carbonate de chaux. Aussi le précipité est-il plus volumineux avec les eaux calcaires qu'avec les eaux potables de bonne qualité.

*Phosphate de soude.* — Une petite quantité d'une solution de phosphate de soude versée dans une eau douce potable ou non donne tout de suite un léger précipité qui disparaît par l'agitation. En augmentant la dose du réactif, le précipité devient plus apparent, puis il persiste, et cela en rapport avec la quantité de chaux dissoute dans l'eau. Si on analyse le dépôt, on le trouve composé de phosphate de chaux et de phosphate de magnésie, sans trace de carbonate insoluble.

*Phosphate de soude ammoniacal.* — Ce réactif précipite toutes les eaux douces à la manière des alcalis. Pour s'assurer que le dépôt est du phosphate ammoniaco-magnésien, on agite le liquide avec une baguette de verre. Si la magnésie s'y trouve en assez grande quantité, on voit alors après l'opération toutes les parties du vase touchées par la baguette comme rayées par suite de la cristallisation du phosphate double de magnésie et d'ammoniaque; en opérant avec de l'eau de la Seine et avec celle d'un puits, nous avons pu constater ce caractère, quoique la plus grande partie du sel ammoniaco-magnésien fût restée en solution dans la masse du liquide.

*Silicate de potasse.* — Ce réactif, que nous avons le premier introduit dans l'analyse qualitative des eaux douces [1], donne des résultats très-précis toutes les fois qu'il s'agit d'apprécier en peu d'instants la valeur d'une eau potable. Ainsi, lorsqu'on a affaire à une eau douce, comme celles du puits de Grenelle et de la Seine, le silicate de potasse ne donne lieu à aucun phénomène appréciable. C'est seulement après dix minutes ou un quart d'heure qu'on voit le liquide devenir légèrement opalin.

Avec l'eau d'Arcueil prise au regard de Rungis, le réactif lui communique tout de suite une teinte opaline, qui est moins prononcée lorsque l'eau est rendue à sa destination, c'est-à-dire au réservoir de l'Observatoire. Ce résultat n'a pas lieu de surprendre lorsqu'on sait qu'en circulant dans ses canaux l'eau d'Arcueil s'est dépouillée d'une partie de la chaux à l'état de carbonate.

Les eaux de puits de Paris, au contraire, sont immédiatement troublées, et de plus le dépôt ne tarde pas à se former.

Des essais multipliés nous ont prouvé que le précipité qui restait en suspension ou qui se déposait était composé de silicates de chaux et de magnésie, et de plus que le silicate de potasse était préférable aux alcalis libres et carbonatés pour apprécier la valeur des eaux douces, en général.

*Nitrate d'argent.* — Toujours la solution du nitrate neutre d'argent produit dans les eaux douces un précipité blanc qui est composé de carbonate, de sulfate, de phosphate, de chlorure et très-souvent aussi d'iodure et de bromure d'argent, puisqu'on considère l'iode et le brome comme faisant partie constituante de la plupart des eaux douces, tant de sources que courantes.

Si, dans ce mélange, on ajoute de l'acide nitrique, le sulfate, le carbonate et le phosphate disparaissent, et il ne reste plus que le chlorure, l'iodure et le bromure d'argent, extrêmement peu solubles.

*Oxalate d'ammoniaque.* — Le plus souvent l'oxalate d'ammoniaque

1. *Bulletin de la société d'émulation*, 1858.

précipite en blanc les eaux douces, et le sel qui en résulte est de l'oxalate de chaux. Lorsque l'eau est très-pure, elle n'est pas troublée, parce que l'oxalate calcique est un peu soluble. Si la proportion de chaux est plus forte, le réactif ne semble donc pas donner lieu à un précipité, mais peu à peu l'eau louchit et se trouble tout à fait. Avec les eaux très-calcaires le précipité est instantané. L'oxalate d'ammoniaque, à moins de circonstances exceptionnelles, ne dépose jamais d'oxalate de magnésie, ce sel étant plus soluble que l'oxalate de chaux.

## § II. — Eaux minérales bicarbonatées.

*Papier bleu de tournesol.* — Une bande de papier bleu de tournesol, plongée dans une eau bicarbonatée sodique ou mixte, acquiert une légère teinte rougeâtre provenant surtout de l'acide carbonique libre. Toutes les eaux de cette classe agissent de la même manière, et l'intensité de la coloration est en raison de la quantité de l'acide gazeux libre qui est en dissolution.

*Papier d'acétate de plomb.* — A moins que par des causes accidentelles et rarement naturelles, les eaux bicarbonatées ne soient imprégnées d'acide sulfhydrique, toujours le papier d'acétate de plomb conserve sa blancheur. Une petite quantité de gaz sulfhydrique communiquerait au contraire au papier réactif une teinte légèrement jaunâtre.

*Teinture de campêche.* — Toujours ce réactif versé dans les eaux bicarbonatées se colore en rouge cramoisi, provenant des bicarbonates alcalins et terreux dissous.

*Teinture de noix de galle. — Tanin.* — Dans les eaux qui contiennent du fer en proportion impondérable, la teinture de noix de galle et le tanin n'en troublent pas la transparence. Avec les eaux dites *ferrugineuses*, les réactifs en question les colorent en brun violet par suite de la production du gallate et du tannate de fer Nous avons été à même d'observer souvent que la teinture de noix de galle et le tanin indiquaient la présence du fer là où les cyanures jaune et rouge étaient impuissants. Dans les eaux très-calcaires et magnésiennes et non ferrugineuses, le tanin, après quelques instants, les trouble en blanc, par suite de la précipitation d'un peu de tannate terreux basique et peu soluble.

*Acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique.* — Ces acides, en décomposant les bicarbonates, dégagent abondamment du gaz carbonique, et jamais le mélange ne se trouble ni ne précipite de sels particuliers.

*Acides oxalique, tartrique.* — L'acide oxalique produit avec ces eaux d'abord un dégagement d'acide carbonique, et en même temps il se précipite de l'oxalate de chaux; celles qui contiennent de la strontiane donnent lieu à un très-faible précipité d'oxalate de strontiane, qui s'ajoute à l'oxalate de chaux. Quelle que soit la proportion de magnésie, il ne se dépose pas d'oxalate de cette base, parce qu'il se convertit en oxalate double avec la soude, sel beaucoup plus soluble que les précédents.

Avec l'acide tartrique, les eaux minérales de cette classe dégagent de l'acide carbonique, et dans aucun cas on ne voit apparaître un trouble

ou un précipité, les tartrates terreux étant retenus en dissolution dans la masse du liquide.

*Potasse et ammoniaque.* — Les réactifs précédents ne donnent lieu à un trouble et à un précipité blanc que lorsque l'excès d'acide carbonique et celui des bicarbonates a formé des carbonates de potasse et d'ammoniaque. Le dépôt volumineux est alors constitué par des carbonates de chaux et de magnésie et de l'oxyde de fer; si on ajoute un grand excès d'alcali, ou bien encore si on verse l'eau dans le liquide ammoniacal, c'est seulement de la magnésie qui se dépose.

*Eaux de chaux et de baryte.* — Les solutions de chaux et de baryte versées dans les eaux bicarbonatées les troublent presque immédiatement, et il se forme avec la première du carbonate de chaux, avec la seconde du carbonate de chaux, du carbonate et du sulfate de baryte : comme la strontiane existe assez souvent dans les eaux, il se produit également du carbonate neutre de strontiane. Les précipités sont colorés en jaune ou en brun, suivant que l'eau est plus ou moins ferrugineuse. Toutes les fois qu'elles sont riches en acide silicique, les dépôts renferment en outre les silicates de ces bases.

*Cyanure jaune.* — Lorsque les eaux bicarbonatées sont minéralisées par des traces seulement d'un sel de protoxyde de fer, la réaction avec le cyanure jaune est nulle. Mais si ce métal s'y rencontre en quantité appréciable, comme dans toutes celles dites *ferrugineuses*, le réactif leur communique une coloration lie-de-vin, provenant du cyanure ferroso-ferrique qui reste en suspension dans la masse du liquide.

*Cyanure rouge.* — Comme dans le plus grand nombre des eaux minérales le fer se rencontre à l'état de protoxyde, le cyanure rouge de potassium et de fer leur fait prendre une teinte bleue ou verdâtre. Le mélange, abandonné à lui-même pendant quelque temps, laisse précipiter du bleu de Prusse, tandis que le liquide surnageant reste jaune. Mais la réaction n'est appréciable qu'avec celles dites *ferrugineuses;* avec les eaux qui sont imprégnées de quelques milligrammes au plus de fer, la réaction est nulle, du moins à la vue, parce que le bleu de Prusse produit est en dissolution.

*Phosphate de soude.* — Le phosphate, dans toutes les eaux bicarbonatées, donne immédiatement un précipité blanc volumineux, d'autant plus abondant que la chaux y est en plus grande quantité. Il se dépose uniquement du phosphate de chaux, le phosphate de magnésie étant plus soluble.

*Phosphate de soude ammoniacal.* — L'addition de ce réactif produit dans toutes les eaux bicarbonatées un abondant dépôt blanc qui peut n'être composé que de phosphate de chaux si la quantité de magnésie n'est pas considérable. Dans le cas contraire, il se forme du phosphate ammoniaco-magnésien, que l'on reconnait facilement sur les parois du vase dans lequel on agite le mélange à l'aide d'une baguette de verre. Un essai comparatif fait avec de l'eau de Vichy et de l'eau de Pougues nous a montré qu'avec la première il se déposait du phosphate ammoniaco-magnésien en quantité moins grande qu'avec la seconde. Or tout le monde sait que l'eau de Pougues est plus magnésienne que celle de Vichy.

*Carbonate de soude.* — Tant que le carbonate de soude ajouté n'est pas en léger excès par rapport à l'acide carbonique, les eaux bicarbonatées ne se troublent pas; aussitôt que ce point est à son terme, et surtout qu'il est dépassé, elles se troublent et déposent abondamment des carbonates de chaux et de magnésie, que colore très-légèrement de l'oxyde de fer. On conçoit alors que plus les eaux sont à base de chaux et de magnésie, plus le précipité est prompt à se former et est abondant.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Même dans les eaux les plus ferrugineuses, le sulfhydrate d'ammoniaque ne donne pas lieu à du sulfure de fer, ce dernier étant toujours un peu soluble dans l'eau; si même on verse de l'ammoniaque dans le liquide, le dépôt reste constamment blanc.

*Oxalate d'ammoniaque.* — Toujours l'addition de ce sel précipite en blanc les eaux bicarbonatées. Le nouveau produit qui en résulte est composé d'oxalate de chaux et d'oxalate de strontiane, si cette base s'y trouve en quantité appréciable à la balance.

*Nitrate d'argent.* — Le nitrate d'argent neutre ajouté dans une eau bicarbonatée donne lieu immédiatement à un précipité blanc très-volumineux. Celui-ci est constitué par du carbonate, du sulfate, du phosphate, du chlorure et même de l'iodure et du bromure d'argent. Vient-on à y verser de l'acide nitrique, les trois premiers se dissolvent, et il ne reste plus que le chlorure, l'iodure et le bromure d'argent. S'il existait dans l'eau un peu d'acide sulfhydrique, le précipité primitif aurait une teinte jaunâtre, provenant d'un peu de sulfure d'argent.

*Chlorure de baryum.* — Dans l'état ordinaire, l'addition de ce sel précipite toutes les eaux bicarbonatées en blanc; il se dégage un peu d'acide carbonique et il se dépose du carbonate, du sulfate et du phosphate de baryte. Comme une certaine portion du carbonate de baryte entre en solution à la faveur de l'acide carbonique libre, si on chauffe le liquide, on convertit tout le bicarbonate de baryte en carbonate neutre, qui s'ajoute aux autres sels. Le mélange, traité ensuite par de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique, dégage de l'acide carbonique, le phosphate se dissout, et il ne reste plus que le sulfate de baryte.

*Chlorure d'or.* — Le chlorure d'or ne communique dans le premier moment ni coloration ni précipité dans les eaux bicarbonatées : c'est seulement avec les eaux qui contiennent des quantités notables de fer qu'on les voit se colorer très-légèrement en violet, par suite de la réduction du sel d'or en or métallique, sous l'influence du protoxyde de fer. Les eaux bicarbonatées et surtout thermales non ferrugineuses, dans lesquelles entre de la matière organique en proportion notable, ne paraissent d'abord pas influencées; mais si on abandonne le mélange à lui-même pendant plusieurs jours, on observe qu'il s'est sensiblement coloré en violet, résultat dû à la réduction du sel d'or par la matière organique soluble.

*Chlorure de platine.* — Dans aucun cas le chlorure de platine ne donne lieu à une coloration ou à un dépôt, le chlorure de platine et de potasse étant soluble dans la masse du liquide.

*Sulfate de cuivre.* — Toujours l'addition de ce réactif précipite du car-

bonate de cuivre d'un beau bleu clair si les eaux sont pures; lorsqu'au contraire elles sont imprégnées d'un peu d'acide sulfhydrique, le dépôt est bleu sale et contient des traces de sulfure de cuivre.

*Silicate de potasse.* — La solution de silicate de potasse ne précipite pas, ou à peine, les eaux bicarbonatées sodiques, et occasionne au contraire un trouble prononcé avec les eaux bicarbonatées calciques et magnésiennes.

Ce caractère est sans contredit l'un des plus importants, en ce qu'il permet de distinguer immédiatement des eaux appartenant à la même classe, mais formant deux divisions distinctes.

Voici maintenant ce qui se passe. En réagissant sur les bicarbonates alcalins, le silicate de potasse est décomposé, sa base s'unit avec une proportion équivalente d'acide carbonique, et tout le bicarbonate est ramené à l'état de sel neutre. La silice, au contraire, mise en liberté à l'état naissant et dans une grande masse d'eau, se dissout. Nous avons vu qu'après avoir mis de l'eau bicarbonatée sodique avec du silicate de potasse, la solution ne dégageait plus d'acide carbonique par la chaleur, preuve que non-seulement l'acide carbonique des bicarbonates a réagi, mais encore la portion dissoute.

Avec les eaux bicarbonatées calciques et magnésiennes, il n'y a que les bicarbonates alcalins et l'acide carbonique libre qui réagissent sur le silicate de potasse; mais comme les bicarbonates terreux ont perdu pendant la réaction leur excès d'acide carbonique, elles déposent des carbonates neutres de chaux et de magnésie. Contrairement à ce qui a lieu avec les eaux bicarbonatées sodiques, le mélange du silicate de potasse avec les eaux bicarbonatées calciques et magnésiennes dégage du gaz carbonique par l'ébullition, mais en minime proportion.

## § III. — Eaux minérales sulfurées.

*Papier bleu de tournesol.* — La coloration qu'acquiert le papier de tournesol avec les eaux sulfurées est déjà un premier indice du principe qui les minéralise.

Dans les eaux sulfurées calciques imprégnées d'acide sulfhydrique comme elles le sont toujours, le papier réactif ne change pas de teinte ou bien il est très-légèrement rougi.

*Papier rouge de tournesol.* — Les monosulfures alcalins ayant une réaction légèrement alcaline, le papier de tournesol, rougi par un acide faible, est ramené au bleu.

*Papier d'acétate de plomb basique.* — Ce réactif se colore en jaune, en brun ou en noir, suivant la richesse de l'eau en sulfure.

*Teinture de campêche.* — Dans toutes les eaux sulfurées, la teinture de campêche se colore en rouge cramoisi, et la teinte est la même avec les eaux sulfurées calciques qu'avec les eaux sulfurées sodiques.

*Teinture de noix de galle. — Solution aqueuse de tanin.* — Ces réactifs ne communiquent aux eaux sulfurées considérées en masse aucune coloration ni aucun précipité. Mais après plusieurs heures, on observe que les eaux sulfurées calciques se sont troublées : un précipité blanc très-peu volumineux, constitué par du tannate de chaux, reste en suspension dans le liquide.

L'absence de coloration en jaune ou en brun violacé n'a rien de surprenant, puisque, avons-nous dit, les eaux sulfurées sont, de toutes les eaux minérales, les moins chargées de sel de fer, à ce point que quelques chimistes ne le signalent pas dans leurs analyses. Cependant quelques-unes sont assez ferrugineuses pour que les réactifs précédents les colorent en brun violacé.

*Acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique.* — A moins qu'à côté des sulfures alcalins et terreux, il ne se rencontre des bicarbonates, les acides précédents dégagent avec une légère effervescence de l'acide carbonique, dont une légère portion se redissout pendant l'opération.

Si les carbonates sont en minime proportion, il ne se manifeste aucun dégagement appréciable.

Dans les deux cas il y a de l'acide sulfhydrique mis en liberté qui reste en dissolution et qui communique à l'eau une odeur plus caractéristique.

Les eaux sulfurées très-pures ne se troublent pas par l'action des acides, mais si une partie du monosulfure a passé à l'état de polysulfure, elles louchissent et déposent du soufre.

*Acides oxalique, tartrique.* — Avec les eaux sulfurées sodiques, l'acide oxalique soit sur le moment, soit quelque temps après, ne les trouble ni ne les précipite.

Les eaux sulfurées calciques au contraire louchissent immédiatement et déposent de l'oxalate de chaux. Cette réaction n'a pas lieu de surprendre lorsqu'on sait que les premières renferment très-peu de chaux.

L'acide tartrique ne louchit ni ne précipite les eaux sulfureuses sodiques et calciques, le tartrate de chaux formé étant notablement soluble dans l'eau.

L'acide oxalique et l'acide tartrique exaltent l'odeur des eaux sulfurées, par suite de la mise en liberté de l'acide sulfhydrique.

*Oxalate d'ammoniaque.* — Ce sel se comporte de la même manière que l'acide oxalique; les eaux sulfurées sodiques qui contiennent néanmoins une proportion sensible de chaux louchissent, mais les eaux sulfurées calciques précipitent abondamment.

*Potasse et ammoniaque.* — Toutes les fois que les eaux de la classe qui nous occupe sont minéralisées par des traces seulement de carbonates terreux, l'addition de la potasse et de l'ammoniaque n'occasionne aucun trouble, tel est le cas des eaux sulfurées sodiques.

Quant à celles qui contiennent des carbonates et une assez grande quantité de chaux comme les eaux sulfurées calciques, il se produit d'abord un léger précipité qui disparaît par l'agitation; mais avec un léger excès de réactif, le carbonate de chaux qui s'est formé reste à l'état insoluble.

*Eaux de chaux et de baryte.* — L'eau de chaux ne trouble généralement par les eaux minérales sulfurées sodiques; dans quelques-unes cependant du carbonate de chaux imprégné de silicates se dépose, mais seulement après plusieurs heures.

Les eaux sulfurées calciques dans lesquelles on verse de l'eau de chaux, louchissent dans le premier instant, et le carbonate de chaux qui en résulte disparaît par l'agitation. Une nouvelle addition de réactif rend le précipité stable.

Toujours l'eau de baryte louchit les eaux sulfurées sodiques et calciques, mais la réaction est plus apparente avec les dernières qu'avec les premières ; il y a alors production de carbonate et de sulfate de baryte, et peut-être de silicate de baryte dans celles à base de soude.

*Phosphate de soude.* — Les eaux sulfurées sodiques ne précipitent pas par le phosphate de soude, parce que la petite quantité de phosphate de chaux formé est restée en solution.

Les eaux sulfurées calciques donnent immédiatement du phosphate de chaux insoluble.

*Phosphate de soude ammoniacal.* — Ce réactif se comporte de la même manière que le précédent, et si on agite le mélange on observe rarement la cristallisation sur les parois du vase du phosphate ammoniaco-magnésien : celui-ci, vu la petite proportion de magnésie, étant tenu en dissolution dans la masse du liquide. Pour obtenir un résultat plus satisfaisant, il convient de séparer d'abord la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et de verser dans la liqueur filtrée le phosphate de soude ammoniacal : avec les eaux sulfurées calciques, il se dépose alors une petite quantité de phosphate ammoniaco-magnésien.

*Cyanure jaune. — Cyanure rouge.* — Le résultat précédent fait comprendre tout de suite que ces réactifs n'apportent aucun changement dans les eaux sulfurées, quelle que soit la base qui domine.

*Carbonate neutre de soude.* — A peine chargées de principes calcaires et magnésiens, la transparence des eaux sulfurées sodiques n'est pas influencée par l'addition du carbonate de soude. Mais dans celles à base de sulfure de calcium, le précipité blanc de carbonate de chaux est immédiat.

*Nitroprussiate de soude.* — Lorsque les eaux sulfurées sont minéralisées par de l'acide sulfhydrique l'addition du réactif n'y détermine une coloration purpurine qu'après plusieurs minutes de contact ; au contraire, avec les eaux qui contiennent des sulfures alcalins ou alcalino-terreux la coloration se produit *instantanément*.

*Sulfate de cuivre.* — Dans les eaux sulfurées sodiques, le sulfate de cuivre détermine immédiatement une coloration brune et, après quelques heures, un dépôt brun noirâtre de sulfure de cuivre.

Les eaux à base de sulfure de calcium se comportent à peu près de la même manière, mais le liquide louchit davantage et le précipité est plus abondant ; résultat dû à ce qu'il se dépose avec le sulfure de cuivre un peu de carbonate de cuivre.

*Tartrate d'antimoine et de potasse.* — Toujours la solution d'émétique colore et trouble les eaux sulfurées en jaune plus ou moins orangé. La quantité de sulfure d'antimoine qui en provient est en raison de la richesse de l'eau en principes sulfurés. Ce réactif est l'un des plus sensibles.

*Acide arsénieux.* — Dans les eaux, soit à base de sulfure de sodium, soit à base de sulfure de calcium, la solution aqueuse d'acide arsénieux ne détermine une coloration et un précipité jaune que dans celles qui sont notablement sulfurées ; mais on rend la réaction toujours évidente en ajoutant au mélange quelques gouttes d'un acide minéral,

l'acide chlorhydrique, par exemple. Immédiatement le sulfure d'arsenic apparaît avec les caractères qui distinguent ce sel.

*Nitrate et acétate de plomb.* — Avec les eaux à base de sulfure de sodium, le nitrate et l'acétate de plomb déterminent tout de suite un précipité brun constitué par du sulfure, du sulfate, du phosphate et du carbonate de plomb.

Les eaux à base de sulfure de calcium donnent un précipité plus abondant que les précédentes, parce qu'elles sont plus riches, en général, en acide sulfurique et en acide carbonique.

La teinte du dépôt mixte est d'autant plus foncée que l'eau est plus chargée de sulfure alcalin ou terreux.

*Nitrate d'argent.* — Ce réactif se comporte de la même manière que les sels de plomb, mais il précipite en outre du chlorure, de l'iodure et du bromure d'argent, si l'iode et le brome s'y rencontraient primitivement.

Le mélange des sels insolubles d'argent, traité par l'acide nitrique, disparaît en notable proportion. Ainsi le sulfure, le carbonate, le sulfate, le phosphate sont décomposés, l'odeur de l'eau est exaltée, et il ne reste qu'un mélange de chlorure, d'iodure et de bromure d'argent, dont la teinte n'est jamais parfaitement blanche, parce qu'il retient avec opiniâtreté une légère trace de sulfure d'argent.

*Argent.* — *Cuivre.* — *Plomb.* — *Fer.* — *Zinc.* — *Or.* — *Platine.* — *Mercure.* — Tous ces métaux, exposés à l'action des vapeurs qui émanent des eaux sulfurées, se colorent en brun ou en noir, à l'exception du zinc, qui acquiert une teinte blanche. Mais plongés dans l'eau minérale elle-même, ils se comportent d'une manière un peu différente, suivant qu'elle est à base de monosulfure de sodium très-pur ou bien qu'elle tient en dissolution de l'acide sulfhydrique ou un polysulfure.

Des expériences ont montré que des lames de ces métaux, abandonnées dans des flacons bien bouchés avec de l'eau sulfurée sodique *très neutre,* pouvaient conserver leur brillant pendant un certain temps. Mais si l'oxygène de l'air intervient, le monosulfure est décomposé, il y a de l'acide sulfhydrique mis à nu, du polysulfure se produit et alors les corps en question se recouvrent d'une couche très-mince de sulfure d'une teinte brune ou noire. La lame de zinc, au contraire, blanchit.

*Chlorure de baryum.* — Avec les eaux sulfurées sodiques, le chlorure de baryum ne donne qu'un trouble peu apparent de sulfate de baryte.

Dans les eaux sulfurées calciques, au contraire, le dépôt est beaucoup plus abondant et constitué par du carbonate et du sulfate de baryte ; si on traite ce mélange par l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, il diminue de volume et il ne reste que du sulfate de baryte insoluble.

*Bichlorure de mercure.* — L'addition du bichlorure de mercure dans les eaux sulfurées donne lieu à un trouble, puis, après plusieurs jours, à un dépôt jaune brunâtre de bisulfure de mercure.

*Chlorure d'or.* — Les eaux sulfurées, tant sodiques que calciques, se colorent assez généralement en brun sous l'influence du chlorure d'or ; quelquefois le phénomène ne s'observe qu'après plusieurs heures. Dans tous les cas, la teinte brune plus ou moins foncée qui en résulte est due au sulfure d'or suivant quelques auteurs, à de l'or métallique d'après d'autres.

*Chlorure de platine.* — Le bichlorure de platine ajouté dans les eaux sulfurées sodiques ou calciques leur communique une teinte jaune brun plus ou moins foncée, suivant la quantité de sulfure ; le liquide se trouble, et après plusieurs heures il s'éclaircit ; le sulfure de platine s'est alors déposé.

*Solution de savon.* — La solution de savon se comporte avec les eaux minérales sulfurées de la même manière qu'avec les eaux douces et avec toutes les autres eaux minérales, c'est-à-dire qu'elle provoque un abondant dépôt blanc avec les eaux sulfurées calciques, tandis qu'avec les eaux sulfurées sodiques elles les louchit, suivant la quantité de chaux qui y est contenue.

*Sulfate de zinc.* — *Sulfate de manganèse.* — Les solutions de ces deux sels se comportent d'une manière différente, suivant que l'eau est à base de monosulfure bien neutre ou qu'elle contient de l'acide sulfhydrique.

Toutes les fois qu'elles renferment du monosulfure, il se dépose, après un certain temps, un précipité blanc sale de sulfure de zinc ou de sulfure de manganèse ; si, à côté, il se trouve de l'acide sulfhydrique, la réaction est nulle, ou bien le dépôt des sulfures métalliques est très-peu volumineux. Ce moyen est sans contredit le meilleur pour séparer l'acide sulfhydrique des sulfures dissous dans les eaux et pour distinguer plusieurs eaux sulfurées entre elles.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Dans aucun cas l'addition de ce réactif n'occasionne un trouble ou un précipité.

*Acide sulfureux.* — Dans les eaux très-peu minéralisées par des sulfures de sodium et de calcium, l'acide sulfureux ne paraît pas occasionner de décomposition ; mais dans celles qui sont très-chargées d'acide sulfhydrique, il se fait un dépôt de soufre et il se produit de l'eau aux dépens de l'hydrogène de l'acide sulfhydrique et de l'oxygène de l'acide sulfureux ajouté.

*Chlore.* — Ce métalloïde décompose les eaux sulfurées, sans les troubler sensiblement, lorsqu'elles sont peu saturées de sulfures alcalins et terreux ; dans le cas contraire, on voit du soufre se déposer, par suite de la combinaison de l'hydrogène avec le chlore ; la réaction, du reste, est identique à celle que donne l'iode.

*Teinture alcoolique ou solution aqueuse d'iode.* — Lorsqu'on verse avec précaution de la teinture alcoolique ou une solution aqueuse d'iode dans une eau sulfurée quelconque, on observe que, dans le premier moment, le réactif disparaît complétement, tandis que le liquide se trouble et devient lactescent par du soufre mis en liberté et qui reste en suspension. A moins que le principe sulfuré n'y soit en proportion très-minime, l'eau se trouble peu, parce que le soufre est à l'état de division extrême et très-disséminé. L'acide sulfhydrique donne naissance à de l'acide iodhydrique, les sulfures à des iodures, et dans les deux cas le soufre déplacé, équivalent pour équivalent, se précipite.

Mais il convient d'ajouter que la solution d'iode réagit encore sur les silicates, sur les hyposulfites et sur les polysulfures qui peuvent se rencontrer naturellement ou accidentellement dans les eaux, en produisant, avec les premiers de la silice soluble, des acides spéciaux, du

soufre, et avec les seconds du soufre précipité en équivalent double, et enfin, dans l'un et l'autre cas, des iodures alcalins ou terreux solubles.

C'est sur cette ingénieuse théorie qu'est basée la sulfhydrométrie ou mieux la sulfurométrie, dont nous parlerons ailleurs.

*Carbonate de plomb. — Sulfate de plomb.* — Ces sels, délayés dans une eau sulfurée à base de monosulfure de sodium, se décomposent et se colorent en brun, par suite de la formation du sulfure de plomb; l'eau a alors perdu complétement l'odeur qui la caractérise, tout le sulfure alcalin ayant produit du sulfure de plomb. Dans les eaux contenant tout à la fois du monosulfure et de l'acide sulfhydrique, le carbonate et le sulfate de plomb se colorent encore, mais le liquide surnageant a conservé une partie de son odeur, l'acide sulfhydrique n'ayant pu décomposer les sels de plomb.

*Nitrate de cadmium.* — Ce sel précipite immédiatement les eaux minérales sulfurées avec une teinte jaune rougeâtre. Le précipité, long à se déposer lorsqu'il a été formé au sein de liqueurs neutres, se rassemble immédiatement dès qu'on ajoute un léger excès d'un acide minéral qui a peu d'action sur le sulfure de cadmium. Ce réactif possède une très-grande sensibilité, d'après les expériences faites par M. Cazin.

*Silicate de potasse.* — Le silicate de potasse enlève complétement l'odeur spéciale des eaux sulfurées contenant soit de l'acide sulfhydrique, soit un polysulfure; il se forme des monosulfures de potassium, de sodium et de calcium, et l'acide silicique est mis en liberté.

Les eaux sulfurées sodiques ne se troublent pas; mais celles à base de sulfure de calcium louchissent notablement, par suite de la précipitation d'un peu de silicates de chaux et de magnésie avec l'excès du réactif employé.

## § IV. — Eaux minérales sulfatées.

*Papiers bleu et rouge de tournesol.* — Comme la plupart des eaux minérales sulfatées contiennent de l'acide carbonique libre et souvent en quantité notable, il en résulte qu'elles rougissent généralement le papier bleu de tournesol à la manière des eaux minérales bicarbonatées.

Quant à celles qui ne renferment pas d'acide carbonique libre, certaines eaux sulfatées très-chaudes par exemple, le papier bleu de tournesol est peu influencé, et même dans quelques-unes le papier rouge est peu à peu ramené au bleu.

*Papier d'acétate de plomb basique.* — Le papier d'acétate de plomb ne se colore en jaune ou en brun que dans celles qui sont imprégnées accidentellement d'acide sulfhydrique. Dans le plus grand nombre des cas il conserve sa teinte blanche.

*Teinture de noix de galle. — Solution aqueuse de tanin.* — La teinture de noix de galle et la solution de tanin produisent dans les eaux sulfatées une teinte violacée, dont l'intensité varie avec la quantité de sel de fer dissous Cependant on remarque qu'en général, avec les eaux thermales de cette classe, la réaction est nulle ou à peu près. Inutile de dire que les eaux froides contenant des traces seulement d'oxyde de fer ne se colorent pas par les réactifs en question.

*Cyanure jaune. — Cyanure rouge.* — Le premier de ces réactifs ne détermine pas ou peu de coloration avec les eaux très-peu ferrugineuses; mais si on abandonne le mélange à l'air pendant un certain temps, et surtout si on opère avec une eau plus ferrugineuse, il se manifeste une coloration verdâtre, du bleu de Prusse se précipite insensiblement, et le liquide surnageant redevient à peu près transparent.

Avec le second, la réaction est plus nette, l'eau acquiert une teinte verte très-prononcée, et un précipité bleu foncé ne tarde pas à se rassembler, tandis que le liquide surnageant reste jaune par l'excès du réactif ajouté. Mais il faut dire que ces caractères ne se présentent guère qu'avec les eaux les plus ferrugineuses : ainsi, beaucoup d'entre elles, peu ferrugineuses, et ayant surtout une température très-élevée, donnent des résultats à peu près négatifs.

*Acides sulfurique, azotique, chlorhydrique.* — On connaît peu d'eaux sulfatées qui ne soient minéralisées également par des bicarbonates alcalins et terreux. Dans ce cas, les acides en question éliminent de l'acide carbonique, dont une partie reste en dissolution tandis que l'autre se dégage. Dans aucun cas il ne se forme de précipités.

*Acides oxalique, tartrique.* — Toujours la présence de l'acide oxalique trouble et précipite les eaux sulfatées, surtout celles dites calciques.

L'acide tartrique en dégage, comme l'acide oxalique, de l'acide carbonique, mais il ne les trouble pas.

*Alcool.* — Les eaux sulfatées, les plus riches en sulfate de chaux, se troublent dès qu'on les mélange avec un grand excès d'alcool à 40°. Ce caractère est commun avec les eaux dites séléniteuses. Dans l'un et dans l'autre cas, du sulfate de chaux peu soluble dans l'alcool se dépose.

*Potasse et ammoniaque.* — L'addition de la potasse et de la soude détermine d'abord un très-léger précipité qui disparaît par l'agitation. En ajoutant une plus grande quantité de réactif, le précipité devient plus abondant, puis il ne se redissout pas; si on l'examine, on voit qu'il est composé de carbonate de chaux et de carbonate de magnésie.

*Chaux et baryte.* — La chaux trouble d'abord les eaux sulfatées, puis le précipité disparaît pour renaître ensuite plus volumineux par une nouvelle addition du réactif, et enfin ne se redissout pas. C'est, comme nous l'avons dit déjà, du carbonate de chaux qui se dépose.

La baryte trouble abondamment et tout de suite les eaux qui nous occupent. Le précipité, étant composé de carbonate et de sulfate de baryte, ne se redissout pas dans le liquide par l'agitation; mais si on le traite par de l'acide nitrique ou par de l'acide chlorhydrique, le sulfate de baryte seul reste indissous.

*Oxalate d'ammoniaque.* — Dans toutes les eaux sulfatées l'oxalate d'ammoniaque occasionne un trouble très-notable, puis un précipité d'oxalate de chaux.

*Phosphate de soude.* — Le phosphate de soude neutre se comporte de la même manière que l'oxalate d'ammoniaque; seulement le précipité est constitué par du phosphate de chaux.

*Phosphate de soude ammoniacal.* — Le phosphate de soude additionné d'un grand excès d'ammoniaque précipite les eaux sulfatées plus abon-

damment que le phosphate de soude neutre, et si on agite le mélange avec une baguette de verre, on observe avec celles qui sont chargées d'une notable proportion de magnésie, des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, qui se déposent sur tous les points du verre touchés par la baguette.

*Silicate de potasse.* — Le silicate de potasse détermine dans toutes les eaux sulfatées un précipité composé de silicates de chaux et de magnésie. La réaction est plus lente avec celles qui sont très-minéralisées par des bicarbonates alcalins ou terreux tenus en dissolution à la faveur d'un excès d'acide carbonique, le silicate faisant d'abord passer les bicarbonates à l'état de sels neutres. et cédant une partie de sa base à l'acide carbonique libre, tandis que de la silice entre en dissolution.

*Sulfate de cuivre.* — Après quelques minutes, l'addition du sulfate de cuivre trouble les eaux sulfatées, et du carbonate de cuivre se dépose. Généralement le précipité est bleu verdâtre clair, mais s'il se rencontre des traces d'acide sulfhydrique, comme dans beaucoup d'eaux qui sont conservées depuis longtemps, le carbonate de cuivre a une teinte bleu sale.

*Carbonate de soude. — Carbonate de potasse.* — Ces deux réactifs se comportent d'une manière identique. Le trouble qui apparaît dès le premier moment, à moins que les eaux ne soient très-chargées de gaz carbonique, est blanc et constitué par du carbonate de chaux, et en outre, avec les eaux sulfatées magnésiennes, par du carbonate de magnésie.

*Chlorure de baryum.* — Le chlorure de baryum est le réactif par excellence des eaux sulfatées. Toujours il se forme un abondant précipité de carbonate et de sulfate de baryte, qui se décompose, par les acides minéraux autres que l'acide sulfurique, en acide carbonique, en sels de baryte solubles (phosphate, silicate), tandis que le sulfate de baryte est inattaqué.

*Chlorure d'or.* — A moins que les eaux sulfatées ne soient très-notablement ferrugineuses, jamais le chlorure d'or n'y occasionne de coloration ni de précipité. Si l'eau était imprégnée d'une petite quantité d'acide sulfhydrique, le mélange deviendrait brun violacé, par suite de la production d'un peu de sulfure d'or.

*Chlorure de platine.* — La réaction du chlorure de platine avec les eaux sulfatées pures ou légèrement sulfurées se calque sur celle du chlorure d'or.

## § V. — Eaux minérales chlorurées.

Des essais comparatifs entrepris sur un certain nombre d'eaux minérales chlorurées puisées aux sources ou conservées depuis quelque temps dans des bouteilles nous ont montré qu'avec les réactifs elles se comportaient de la même manière que le plus grand nombre des eaux bicarbonatées et sulfurées, sauf le précipité par le nitrate d'argent, qui est toujours plus considérable. En effet, les eaux chlorurées les mieux caractérisées, comme celles de Hombourg, Nauheim, Wiesbaden, etc., renferment du gaz carbonique libre, qui pourrait *à priori* les faire

classer parmi les eaux bicarbonatées, si l'analyse quantitative ne venait fournir des éclaircissements sur leur véritable nature.

Les eaux qui constituent les mers sont considérées comme le type des eaux minérales chlorurées. Dans celles-ci, en effet, les chlorures de sodium et de magnésium en forment les éléments dominants, et leur communiquent au plus haut degré les propriétés qu'on observe dans les eaux de cette classe, mais qui sourdent du sol. Afin d'obtenir des réactions très-tranchées, nous avons opéré avec de l'eau de mer puisée dans la Manche et à quatre kilomètres du port de Dieppe.

*Papier bleu de tournesol.* — Contenant très-peu d'acide carbonique libre, les eaux des mers n'ont en général qu'une réaction insignifiante sur le papier bleu de tournesol.

*Papier d'acétate de plomb.* — Malgré la petite quantité d'acide sulfhydrique que les analystes ont signalée dans ces eaux, le papier d'acétate de plomb s'y conserve à peu près blanc.

*Teinture de noix de galle. — Solution de tanin.* — La quantité de fer étant toujours minime, ces réactifs ne colorent ni ne précipitent l'eau de la mer.

*Teinture de campêche.* — Cette teinture communique à l'eau de mer une coloration rouge cramoisie très-intense, due sans doute aux bicarbonates alcalins et terreux.

*Potasse et ammoniaque.* — L'addition de la potasse et de l'ammoniaque y détermine un trouble très-notable et très-apparent de carbonate de chaux et de carbonate de magnésie, si les réactifs sont versés en petite quantité ; si, au contraire, on les sursature, et surtout si on verse l'eau dans le réactif étendu, il se dépose seulement de la magnésie et le précipité est moins abondant.

*Chaux et baryte.* — Les premières gouttes d'eau de chaux ajoutées dans de l'eau de mer occasionnent un trouble qui disparaît par l'agitation. En continuant l'opération, le précipité devient plus abondant et il ne se redissout plus. Le sel qui se dépose est constitué par des carbonates de chaux et de magnésie.

L'eau de baryte au contraire détermine tout de suite un abondant précipité blanc, stable, composé de carbonate et de sulfate de baryte.

*Alcool.* — L'eau de mer versée dans de l'alcool à 40° devient notablement louche, par suite de la précipitation d'une partie du chlorure de sodium, et sans doute aussi d'un peu de sulfate de chaux.

*Acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique.* — Ces acides ont, en apparence, une réaction nulle, parce que l'acide carbonique mis en liberté se redissout dans la masse du liquide.

*Acides oxalique et tartrique.* — L'acide oxalique ne semble d'abord pas précipiter l'eau de la mer, mais après quelques minutes on voit un précipité blanc d'oxalate de chaux troubler le liquide, puis se rassembler.

Avec l'acide tartrique la réaction est nulle.

*Sulfate de cuivre.* — Le sulfate de cuivre ne trouble et ne précipite du carbonate de cuivre qu'au bout de quelques minutes.

*Carbonates de soude et de potasse.* — Ces réactifs occasionnent d'abord un léger précipité qui disparaît par l'agitation ; mais si on en ajoute en excès, l'eau se trouble et précipite des carbonates de chaux et de magnésie.

*Silicate de potasse.* — Ce sel détermine sur-le-champ un abondant précipité blanc et volumineux de silicates de chaux et de magnésie.

*Chlorure de baryum.* — Le précipité que fournit ce réactif est instantané et composé de carbonate et de sulfate de baryte, qui diminue de moitié environ lorsqu'on le traite par de l'acide nitrique. Le sulfate de baryte seul reste indissous.

*Nitrate d'argent.* — Toujours l'addition du nitrate d'argent précipite abondamment l'eau de la mer. Le dépôt blanc qui en résulte est constitué par du carbonate, du sulfate, du chlorure, de l'iodure et du bromure d'argent. Si on y ajoute en outre de l'acide nitrique, le carbonate et le sulfate disparaissent, et il ne reste que les autres sels, sous la forme d'un précipité blanc caillebotté, soluble dans un excès d'ammoniaque caustique.

*Phosphate de soude.* — L'addition de ce réactif précipite immédiatement du phosphate de chaux, et si on verse de l'ammoniaque, il se dépose du phosphate ammoniaco-magnésien.

*Cyanure jaune.* — *Cyanure rouge.* — Les caractères présentés par les réactifs précédents font comprendre que les cyanures jaune et rouge de potassium conduisent à des résultats négatifs ; c'est en effet ce qui arrive.

*Oxalate d'ammoniaque.* — Précipité presque instantané d'oxalate de chaux.

*Chlorure d'or.* — *Chlorure de platine.* — Jamais il ne nous a été permis de constater soit sur le moment, soit quelque temps après, de coloration ni de précipité avec les réactifs en question.

## § VI. — Eaux minérales ferrugineuses.

Les eaux minérales ferrugineuses occupent en thérapeutique une place tellement importante, les réactions qu'elles présentent avec certains réactifs sont tellement tranchées, que nous avons dû en faire l'objet d'un paragraphe particulier.

Les études qui vont suivre ont été faites avec un grand nombre d'eaux minérales prises dans toutes les classes et contenant les proportions les plus variables, mais toujours très-notables, d'oxyde de fer à l'état de sel de protoxyde et de sel de sesquioxyde, quelquefois même tous les deux ensemble.

Les réactifs que l'analyste emploie pour caractériser les eaux ferrugineuses sont : la *teinture de noix de galle*, la *solution de tanin*, les *cyanures jaune et rouge de potassium et de fer*, le *sulfhydrate d'ammoniaque*, le *chlorure d'or* et le *sulfocyanure de potassium*.

### EAUX MINÉRALES A BASE DE PROTOXYDE DE FER.

*Teinture de noix de galle.* — *Solution de tanin.* — Lorsque le fer est entièrement à l'état de sel de protoxyde, la teinture de noix de galle et

la solution de tanin ne déterminent pas dans les eaux ferrugineuses de trouble appréciable dans le premier moment, mais si on abandonne le mélange à l'air, on s'aperçoit qu'il louchit notablement et devient légèrement bleuâtre.

Nous devons dire cependant que la réaction précédente n'est pas toujours aussi nette. Beaucoup d'eaux minérales ferrugineuses qui paraissent minéralisées par un sel de protoxyde de fer contiennent néanmoins une petite quantité de sel de sesquioxyde. Alors la teinture de noix de galle et la solution de tanin leur communiquent immédiatement une teinte légèrement bleuâtre ou violacée.

*Cyanure jaune.* — Le cyanure jaune louchit et précipite d'abord en blanc toutes les eaux ferrugineuses à base de protoxyde ; mais, si on agite le mélange à l'air on remarque qu'il devient blanc sale et enfin bleu clair.

*Cyanure rouge.* — Ce réactif versé en excès colore immédiatement les eaux qui nous occupent en vert plus ou moins foncé. Après quelque temps on voit du bleu de Prusse se précipiter, et le liquide surnageant devenir transparent et conserver une teinte jaune par suite de l'excès du réactif.

La teinte verte primitive est produite par le mélange de la couleur jaune du réactif et du précipité bleu, qui reste pendant longtemps en suspension ; car si le cyanure est versé en quantité strictement nécessaire pour précipiter l'oxyde ferrique, la teinte verte ne se produit pas : le mélange est bleu foncé.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Les eaux les moins ferrugineuses se colorent seulement en jaune ou en brun par le sulfhydrate d'ammoniaque ; avec celles plus chargées de protoxyde de fer, il y a en outre un précipité noir de sulfure de fer.

*Chlorure d'or.* — Le chlorure d'or colore les eaux ferrugineuses en violet, par suite de la réduction et de la précipitation de l'or métallique. Celui-ci, lorsqu'il est entièrement déposé, paraît noir.

*Sulfocyanure de potassium.* — Réaction nulle si l'eau minérale contient seulement un sel de protoxyde de fer ; les eaux imprégnées d'un sel de sesquioxyde de fer se colorent très-légèrement en jaune rougeâtre.

EAUX MINÉRALES FERRUGINEUSES A BASE DE PROTOXYDE ET DE SESQUIOXYDE DE FER.

On connaît peu d'eaux minérales dans lesquelles l'élément ferreux se trouve entièrement à l'état de sesquioxyde ; même dans celles conservées depuis longtemps, toujours il existe à côté du sesquioxyde, du protoxyde de fer.

La plus remarquable, sans contredit, est celle de Passy, minéralisée par des sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer ou sulfate ferroso-ferrique. Voici comme exemple les réactions qu'elle produit avec les divers agents chimiques usités dans cette circonstance.

*Teinture de noix de galle. — Solution de tanin.* — L'eau de Passy se colore immédiatement en bleu noirâtre très-foncé par l'addition des réactifs en question.

*Cyanure jaune. — Cyanure rouge.* — Dans les deux cas cette eau se

colore tout de suite en bleu foncé, si on verse avec précaution et peu à peu les réactifs. Avec un excès de ces agents, elle prend une teinte verte, et du bleu de Prusse se dépose immédiatement.

*Sulfhydrate d'ammoniaque.* — L'eau de Passy précipite abondamment par l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque. Le produit en résultant est du sulfure de fer noir.

*Chlorure d'or.* — Ce réactif communique aux eaux minérales ferrugineuses une couleur jaune vif ou pourpre, mais le précipité d'or métallique, long à se déposer, est à peine pondérable : c'est que dans cette circonstance il n'y a que la petite portion de l'oxyde ferreux qui a réagi. On conçoit dès lors que plus une eau minérale est riche en sel de protoxyde de fer, plus la réaction est apparente. Avec l'eau de Passy, la coloration en violet est très-sensible.

*Sulfocyanure de potassium* — Le sulfocyanure de potassium a, en général, peu d'action sur les eaux minérales ferrugineuses, comme nous l'avons dit plus haut.

L'eau de Passy est, de toutes les eaux que nous avons examinées, celle qui s'est le plus colorée en rouge vif, indice certain d'un sel à base de sesquioxyde de fer et en quantité très-notable.

# CHAPITRE III

## ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE

### § Ier. — Mesurage des eaux.

Les eaux destinées à une analyse quantitative doivent toujours être mesurées et non pesées. Pour cela, on se sert d'éprouvettes ou de verres gradués d'une grandeur qui varie depuis 125 jusqu'à 500 et même 1000 centimètres cubes, et autant que faire se peut on ramène les eaux à la température normale de + 15° C.

Pour mesurer exactement un volume d'eau, le vase qui la contient doit être placé sur une surface plane, et on considère comme le niveau réel la partie inférieure de la zone de couleur foncée ou ménisque concave, sans tenir compte de la petite partie du liquide qui, par le fait de la capillarité, s'élève le long des parois du vase.

Pour les gaz et l'eau que l'on mesure sur le mercure, le point d'affleurement est pris à la partie supérieure du ménisque convexe que forme le métal.

## § II. — Évaporation des eaux.

L'évaporation des eaux pour le dosage des principes constitutifs se fait dans des capsules de porcelaine de grandeur différente, suivant le volume du liquide. Avant d'être employés à cet usage, les vases neufs seront remplis d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, que l'on fera bouillir pendant quelque temps : l'expérience nous a montré depuis longtemps que l'on dissolvait ainsi des parcelles de silicates terreux provenant de l'émail.

Dans aucuns cas, et quel que soit le volume d'eau à concentrer, on ne doit se servir de vase de métal (cuivre, fer ou fonte).

Le plus souvent l'évaporation des eaux a lieu à feu nu, mais en prenant le soin de modérer l'action de la chaleur. Une ébullition tumultueuse volatilise une légère portion des principes fixes que l'on a intérêt à conserver. Pour empêcher de tomber dans le liquide les poussières voltigeant dans l'air et les cendres entraînées par les gaz qui se dégagent du fourneau, on recouvre la capsule, à une hauteur de 15 à 20 centimètres, d'un cerceau recouvert d'une feuille de papier joseph, et maintenu par un support.

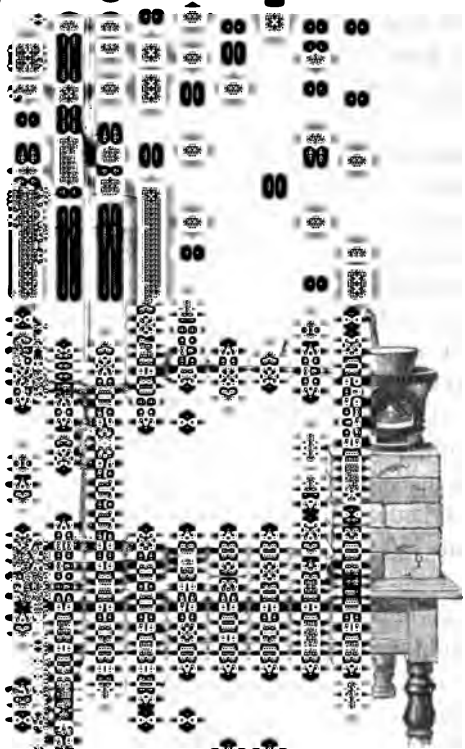
Pour évaporer des volumes considérables de liquide destiné à l'analyse chimique, M. Fontaine, pharmacien en chef de la marine, a fait connaître un appareil à écoulement intermittent, très-ingénieux, fondé sur le principe du flacon de Mariotte et qui ne nécessite pas une surveillance active [1].

Fig. 22.

Cet appareil se compose d'un flacon de Mariotte, muni à sa tubulure inférieure d'un robinet sur lequel est mastiqué un tube de verre recourbé en siphon étiré à son extrémité, et légèrement recourbé comme le montre la figure 22 *o'*. Au sommet de la partie courbe on souffle un petit renflement dont nous ferons

1. C. Fontaine, *Analyse de quelques eaux de Toulon.* (*Archives de médecine navale.* 1867, t. VIII, p. 122).

[illegible] ct B (fig. 23), dont la [illegible] epuis 1 litre jusqu'à [illegible] tube droit T à tra- [illegible] exactement l'orifice [illegible] anneau conique en [illegible] droit, et de l'autre



[illegible] endre l'extrémité du [illegible] on du fond. On ouvre [illegible] par le tube droit, on [illegible] apide courant de li- [illegible] ir au sommet de la [illegible] ant alors comme un [illegible] sous forme de bulles, [illegible] ure du flacon, pour

rétablir la pression. Il faut nécessairement que l'orifice O du tube droit, soit à un niveau supérieur à celui de l'orifice d'écoulement du tube siphon. La capsule étant aux trois quarts pleine de liquide, on enfonce, s'il y a lieu, le tube à air, jusqu'à ce que les bulles cessent de passer; à ce moment l'écoulement s'arrête et le niveau de l'eau dans la capsule est invariable.

L'écoulement est déterminé par une colonne de liquide, dont la hauteur est égale à la distance verticale, comprise entre l'orifice O du tube à air et l'orifice du tube siphon plongé dans la capsule. Cette hauteur varie nécessairement avec la capacité de la capsule. Elle est environ de $0^m$, 03 quand on fait usage d'une capsule de 100 à 120 grammes. C'est donc sous la pression de cette colonne de liquide que l'écoulement commence, mais bientôt le niveau s'élevant dans la capsule, atteint la ligne horizontale qui rase l'ouverture inférieure du tube à air; dès lors, les pressions dans le flacon, à l'orifice du tube à air, et sur la surface du liquide dans la capsule, étant égales à la pression atmosphérique, se font rigoureusement équilibre, et tout s'arrête; mais l'évaporation faisant incessamment baisser le niveau dans la capsule, l'écoulement recommence et s'annonce par les bulles d'air, qui pénètrent par le tube droit, s'élèvent à travers le liquide et se rendent dans l'atmosphère intérieure du flacon. Il n'y a d'autres soins à prendre pendant toute la durée de l'évaporation que d'entretenir du feu sous la capsule. Du reste, et c'est là un des avantages les plus précieux de cette disposition, il n'y a plus à s'occuper de la conduite du feu pour empêcher le liquide d'entrer en ébullition, et s'opposer ainsi à l'entraînement mécanique des parties fixes par la vapeur d'eau. Le courant intermittent d'eau froide ne permet pas au liquide d'atteindre le terme de son ébullition. La rapidité de ce courant est en effet toujours en rapport avec la rapidité de l'évaporation, laquelle dépend de la source de chaleur. L'appareil se règle donc de lui-même, quant au niveau du liquide, et quant à sa température qui tend à devenir stationnaire à quelques degrés au-dessous du point d'ébullition.

Quand le niveau du liquide dans le flacon s'est abaissé au-dessous de l'orifice du tube à air, on peut en mesurer exactement la quantité qui s'y trouve, et la soustraire de la quantité totale introduite dans le flacon, ce qui fait connaître le volume

d'eau évaporée; ou bien encore faire passer peu à peu le restant du liquide, en inclinant, de temps en temps, le flacon dans la capsule.

Pendant l'évaporation, la partie du tube siphon plongée dans la capsule, recevant l'action d'une température assez élevée, l'eau qu'elle renferme laisse dégager les gaz dissous, lesquels se rassemblent peu à peu au sommet de la courbure du tube. Ils peuvent s'y accumuler en quantité assez considérable pour que le siphon cesse d'être amorcé. Aussi a-t-on soufflé à l'extrémité de la courbure un petit renflement où viennent se rassembler ces gaz. La colonne liquide n'est dès lors jamais interrompue, la capacité du petit réservoir étant plus que suffisante pour contenir les gaz abandonnés par l'eau, au moment de son passage dans la partie immergée du tube siphon. Toutefois, si la quantité d'eau était très-considérable, on pourrait se trouver dans la nécessité d'expulser cet air, à l'aide d'une vive insufflation. L'air alors s'élevant vers l'extrémité du tube d'écoulement, en est immédiatement expulsé par un courant de liquide qu'on a soin de faire retomber dans la capsule. Du reste, l'extrémité inférieure du tube d'écoulement a été recourbée, pour que la vapeur d'eau ou les gaz qui se dégagent du liquide de la capsule ne puissent pénétrer dans le tube.

L'appareil d'évaporation à écoulement intermittent de M. Fontaine offre des avantages réels pour la concentration des eaux destinées à la recherche de l'iode, de l'arsenic, de la lithine et des nouveaux métaux indiqués récemment dans les eaux minérales.

Pour le dosage de certains principes comme le chlore, l'acide sulfurique, la potasse et la soude, l'évaporation de liquide n'a pas besoin d'être poussée jusqu'à siccité, et la capsule peut être chauffée à feu nu. Mais dans d'autres circonstances, comme pour le dosage de la silice, du fer, de la chaux et de la magnésie, on achève la concentration au bain de sable et à une température élevée.

Un bain de sable se compose d'une chaudière de fonte à fond plat, que l'on remplit de sable fin et que l'on place sur un fourneau à l'aide d'un triangle en fer. Il présente le grand avantage d'élever la température à + 100° C., et d'obtenir un degré de chaleur à peu près uniforme.

### § III. — Préparation des précipités destinés à l'analyse.

Soit qu'on les précipite directement par les réactifs, soit qu'on les fasse préalablement évaporer, les eaux doivent toujours être filtrées, afin d'en isoler les matières étrangères qu'elles peuvent contenir; celles qui ont été concentrées avec les acides minéraux renferment le plus souvent en suspension une petite quantité de silice qui doit être séparée.

La précipitation s'exécute dans des vases dits à précipités, plus larges à la partie inférieure qu'à la partie supérieure, pour que le produit de la réaction ne reste pas fixé aux parois du verre et qu'il se rassemble plus facilement. On est assuré d'avoir versé un excès de réactif, lorsque le liquide abandonné pendant quelque temps au repos et éclairci, ne se trouble plus par l'addition du corps précipitant.

#### DÉCANTATION ET FILTRATION.

Toutes les fois qu'on précipite une grande quantité d'eau, on laisse le dépôt se rassembler parfaitement au fond du vase. On décante avec soin la plus grande partie du liquide clair, soit en inclinant peu à peu le vase qui le contient, soit en le soutirant à l'aide d'une pipette ou d'un siphon; on évite ainsi les ennuis d'une filtration souvent longue à effectuer, mais dès que le précipité tend à suivre le liquide, on procède à la filtration. Pour cela on se sert d'une baguette de verre maintenue avec la main gauche (fig. 24) tandis que de la main droite on verse le liquide clair, et plus tard le précipité délayé dans une petite quantité d'eau distillée.

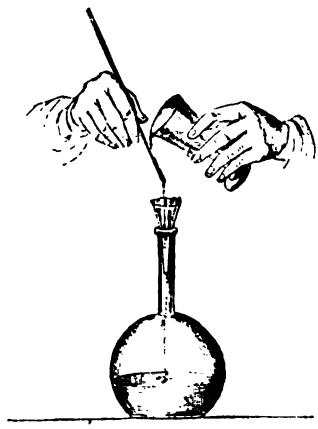


Fig. 24.

Le papier servant à recueillir des précipités doit être de première qualité. Comme, malgré les soins apportés dans le choix

[illegible] ères terreuses, on le [illegible] par l'acide chlorhy- [illegible] jusqu'à ce qu'il n'ac- [illegible] e sûreté et d'exacti- [illegible] dans une capsule de [illegible] résultats de l'analyse, [illegible].

[illegible] ent être l'objet d'un [illegible] sert de filtres plissés [illegible] stinés à être chauffés [illegible] moindre, on emploie [illegible] tre, qu'on introduit [illegible][1].

[illegible] filtre, on le lave pour [illegible] des substances étran- [illegible] prègnent. Les lavages [illegible] vec des liquides (eau, [illegible] que l'on fait couler [illegible] utte au moyen d'une [illegible] verre, ainsi que le [illegible] gure précédente, ou [illegible] rafe à jet continu que [illegible] ntons ici (fig. 25). Cette [illegible] sans contredit l'une [illegible] ortantes dans la pra- [illegible] que, aussi, doit-on y [illegible] le soin possible. On [illegible] e le lavage est achevé [illegible] quide qui s'écoule du [illegible] ne de platine, ne laisse [illegible]

[illegible] dont le poids n'excède pas [illegible] capacité de 12 à 15 cen- [illegible] it, d'après de nombreuses [illegible] e de cendres.

[illegible] nt est placé,
[illegible] apier joseph,
[illegible] soit parfai-
[illegible] n un mot si
[illegible] et de platine
[illegible] s projections
[illegible] e de cuivre,
[illegible] ns laquelle on
[illegible] qui renferme
[illegible] à feu nu et
[illegible] e mise dans
[illegible] sert surtout
[illegible] ouvre la cap-
[illegible] est alimenté
[illegible] cher les sub-
[illegible] ire possède, à
[illegible] ant toujours

[illegible] par une porte
[illegible] rmettre à l'air
[illegible] saturée d'hu-
[illegible] arois de l'ap-
[illegible] ette ou de pa-
[illegible] ciale. L'autre

[illegible]E

[illegible]avité en communication [illegible] l'air qui entre par les [illegible] est disposée pour re- [illegible]etement dans l'huile et [illegible]rature.

[illegible]eau ordinaire ou sur la [illegible] élever la température [illegible]

[illegible] calcination. On com- [illegible] plissé dans laquelle le [illegible]er soit dans une capsule [illegible]ct de l'air, soit dans un [illegible]le poids exactement.

[illegible]e lampe alimentée par [illegible]cool (fig. 27), et on con- [illegible]ue l'action de la chaleur [illegible]t que le filtre n'est [illegible] réduit en cendres. On [illegible]te le vase de platine [illegible] le plateau de la balan- [illegible] on note le poids et on [illegible]uffe de nouveau. Dès [illegible]e la balance n'accuse [illegible]us de variations dans les [illegible]ées, on considère l'opé- [illegible]ion comme achevée.

[illegible] Toutes les fois que faire [illegible] peut, pour la calcina- [illegible]n du sesquioxyde de fer, [illegible], par exemple, on active [illegible]ec quelques gouttes d'a- [illegible]

[illegible]

[illegible]oduits de la calcination [illegible]me et dite, pour cela, de

La méthode des doubles pesées donne toujours des résultats plus exacts que les pesées directes. Après avoir déposé le vase de platine vide sur le plateau de droite, on place sur le plateau de gauche une tare quelconque, mais supérieure au vase de platine vide ; on ajoute sur le plateau de droite des poids, jusqu'à ce qu'ils soient en équilibre parfait avec la tare ; on note la somme, et la diminution qu'on obtient lorsqu'on pèse le vase de platine avec la substance indique le poids de cette dernière.

# CHAPITRE IV

## DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE

Les thermomètres qui servent ordinairement à déterminer la température des eaux sont établis en degrés centigrades avec du mercure ou de l'alcool coloré en rouge ; mais leur sensibilité est loin d'être la même pour tous les deux. Le mercure se dilate plus lentement, il est vrai, que l'alcool, mais il le fait d'une manière plus uniforme. Le thermomètre à mercure doit donc toujours être préféré.

Lorsqu'on veut se contenter de prendre la température d'une eau à quelques degrés près, on emploie des petits thermomètres de 60 à 75 centimètres de longueur, fixés sur une lame mince d'ivoire et sur laquelle les divisions sont inscrites. Ces instruments, que l'on peut facilement placer dans un étui et porter avec soi, indiquent depuis 3, 4 ou 5° au-dessous de zéro jusqu'à 50, 60 ou 70° au-dessus de la congélation de l'eau. Voilà les appareils qui sont ordinairement dans les mains des médecins inspecteurs.

Très-souvent on se sert de thermomètres dont chaque division représente un degré centigrade ; mais lorsqu'il s'agit d'une plus grande précision, lorsqu'on veut par exemple exécuter des analyses et étudier les variations de température que les eaux subissent, on a recours à des thermomètres plus longs, plus épais et gradués sur tige par dixième ou par cinquième de degré.

Les thermomètres indiquant les dixièmes de degré marquent depuis le zéro jusqu'à 60 ou 70°. Comme pour les températures supérieures il faudrait leur donner une longueur démesurée,

gilité, nous préférons
l'un depuis zéro jus-
00°.
dixièmes, on peut se
quièmes de degré. En
ent du mercure sur la
cinquième de degré en

être dans l'eau au-des-
. En négligeant cette
rs de 1/2 à 1 et même
s l'eau pendant quel-
ire ne se dilate plus ou
oit être faite pendant

abords des réservoirs
s étaient faciles, que
la partie supérieure
rtie inférieure la même
Mais si on se trouvait
e puits, de citernes et
rces minérales dont le
au est situé bien au-
surface du sol, ou dont
s gazeuses ne permet-
cuter au griffon même
ons thermométriques,
on s'y prendrait :
au d'une capacité de 15
viron et rempli d'eau
connaître le degré de
assujettit un thermo-
ade (fig. 28) [1].
visé dans toute sa lon-
dossé à une plaque de

[1] uit par M. Fastrè aîné, fa-
de chose près le même que
les si remarquables sur les

porcelaine sur laquelle les divisions sont marquées par 5, 10, 15, 20 degrés, etc. Le thermomètre et la plaque de porcelaine sont fixés dans un morceau de bois B qui les garantit des secousses imprimées pendant l'opération. La boule du thermomètre est emprisonnée dans un manchon en cuivre C qui, par son propre poids, donne toujours à l'instrument la position verticale et garantit la boule de toute brisure; enfin tout l'appareil est revêtu d'un treillage en métal D.

Le thermomètre ainsi monté est placé dans le seau, que l'on descend avec précaution dans le réservoir, et on l'y laisse pendant plusieurs heures. Lorsqu'on juge que tout le liquide du seau est à la même température que l'eau qui l'entoure, on le retire le plus promptement possible, on soulève le treillage et on note la hauteur de la colonne mercurielle. Des essais comparatifs nous ont montré que ce mode de détermination était aussi exact que si on avait plongé directement le thermomètre dans la source.

Pour les grands amas d'eau, les mers par exemple, dont la température n'est pas la même à la surface comme au fond, ou lorsque les griffons des sources sont difficilement abordables, et qu'on veut connaître très-exactement la température des eaux à leur point d'émergence même, on se sert d'un thermomètre particulier dit à maxima et à déversement, dont on doit l'invention à M. Walferdin.

Fig. 29.

Cet instrument (fig. 29) consiste en un thermomètre à mercure ordinaire à la partie supérieure duquel on a soudé un réservoir de déversement *r a* pouvant contenir une ou deux gouttes de mercure Ce réservoir communique par une pointe très-effilée et recourbée avec la tige mercurielle, de sorte que quand le tube est plein et que la température est suffisante, une petite partie du mercure s'échappe par la pointe et tombe dans le réservoir *a*.

Voici maintenant comment on procède à une expérience.

Nous allons admettre qu'il s'agit de déterminer la température d'une source d'un accès très-difficile et qui accuse plus de 30 + 0.

Si le réservoir *a* est déjà plein de mercure on le vide en in-

clinant suffisamment le thermomètre afin de faire rentrer tout le métal dans la tige.

Le cylindre *c* et la tige étant totalement pleins de mercure, on plonge le thermomètre dans de l'eau marquant exactement 30° + 0. De cette manière l'excédant de mercure sort par la pointe et l'instrument se trouvant amorcé, on le plonge dans l'eau minérale.

Si l'eau marquait moins de 30° + 0, le mercure descendrait dans la tige; mais comme nous savons déjà qu'elle est supérieure à ce degré, le métal sort par la pointe et se déverse dans le réservoir. Pour connaître qu'elle a été la température maxima, on place de nouveau le thermomètre dans l'eau chauffé à 30° + 0, le nombre des divisions de la tige dans lesquelles il manque du mercure indique la température cherchée.

Supposons que ce nombre soit de 10 divisions, à partir de la pointe, il en résulte que la température de l'eau est de 30 + 10 = 40 degrés.

Le thermomètre de Walferdin est, comme nous l'avons déjà dit, d'une extrême sensibilité, mais il exige une certaine habitude des instruments de précision, aussi n'est-il utilisé en hydrologie que dans des circonstances spéciales.

## CHAPITRE V

### DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ

La densité des eaux est en raison directe de leur température et de la somme des matières fixes et des gaz qu'elles contiennent.

Comme terme de comparaison on emploie l'eau distillée bien pure et amenée à la température de + 4°. Sa pesanteur ou densité est exprimée par le nombre 1,000.

L'appareil le plus en usage pour apprécier la densité d'une eau (fig. 30) se compose d'un flacon A en verre très-mince, pouvant contenir 35, 40 ou 50 grammes de liquide, et d'un tube creux B terminé en entonnoir à sa partie supérieure. Ce tube, qui fait l'office du bouchon, est marqué d'un trait C indiquant le point d'affleurement.

L'appareil complet, après avoir été parfaitement séché intérieurement et extérieurement, est porté sur le plateau d'une balance afin d'en connaître le poids à un demi-milligramme près. On remplit ensuite d'eau distillée le flacon A, et on le ferme avec le bouchon B. Celui-ci déplace une petite quantité d'eau qui, à l'aide de la communication intérieure, vient se rendre dans la partie supérieure et évasée B. On met le tout dans un vase d'eau froide marquant + 4° environ, et lorsque l'eau distillée ne subit plus de diminution de volume, on enlève avec un morceau de papier à filtrer toute la partie du liquide jusqu'au trait D. Après quoi on procède à la pesée. On enlève ensuite l'eau, on sèche parfaitement l'appareil et on le reporte sur le plateau de la balance. On obtient donc ainsi le poids de l'eau distillée.

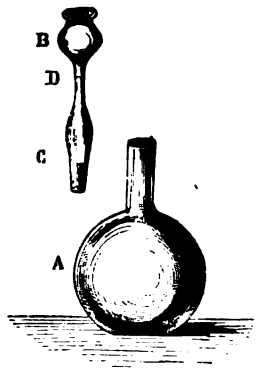


Fig. 30.

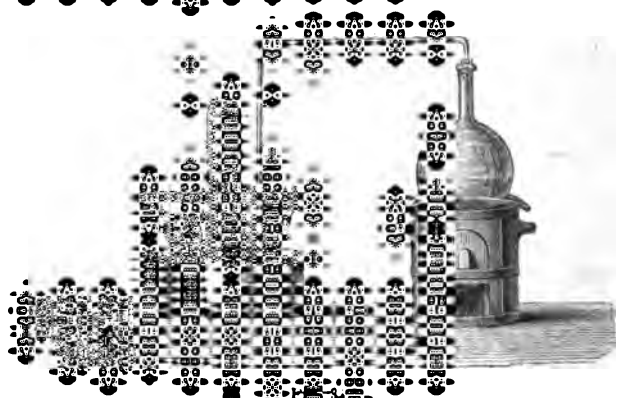
Pour comparer le poids de celle-ci avec une autre eau douce ou une eau minérale, on remplit de nouveau l'appareil, en suivant les mêmes indications que pour l'eau distillée, et on le pèse. La différence entre le poids de l'eau distillée et celui de l'eau mise en expérience représente l'augmentation que cette dernière a subie par les principes salins, et partant sa densité réelle. Nous indiquons plus loin les calculs à faire pour ce genre d'opération.

On se sert à bord des vaisseaux, pour déterminer la pesanteur spécifique de l'eau de mer, de l'*aréomètre marin* qui n'est que le densimètre de Gay-Lussac dressé seulement depuis 1000 jusqu'à 1035 ou 1040. La densité 1000 est chiffrée 0, et par conséquent 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, représentent la pesanteur spécifique de 1,005, 1,010, 1,015, 1,020, 1,025, 1,030, et 1,040.

## [illegible] AZOTE OU AIR

[illegible] eil à l'aide duquel [illegible], à de légères modi- [illegible] tenant pour extraire [illegible] ution.

[illegible] les eaux les gaz dis- [illegible] ration que nous al- [illegible] mêmes où l'eau est [illegible] 1 à 2 litres environ, [illegible] nt, un tube de déga- [illegible] eurs kilogrammes de [illegible]



[illegible] nt entièrement rem- [illegible] autre part on remplit [illegible] ns un vase quelcon- [illegible] on chauffe peu à peu [illegible] e soit en pleine ébul- [illegible] té expulsés de l'eau, [illegible] sse l'éprouvette re- [illegible] te. Celle-ci est notée

avec soin, ainsi que la pression atmosphérique. On introduit dans le gaz quelques morceaux de potasse caustique, qui s'emparent de tout l'acide carbonique. Dès que le volume gazeux ne subit plus de diminution, on porte l'éprouvette dans une autre plus grande et pleine d'eau; on inscrit le nombre de centimètres cubes de gaz non absorbé par la potasse, en ayant soin que le niveau de l'eau des deux éprouvettes soit sur le même plan. Le gaz contenu dans l'éprouvette graduée représente l'oxygène et l'azote, dont nous ferons connaître tout à l'heure le mode de séparation.

La difficulté de transporter à des distances souvent très-considérables une grande quantité de mercure a fait recourir à un autre moyen, qui, s'il ne donne pas un résultat aussi sûr que le précédent, ne s'éloigne pas autant qu'on le croit de la vérité.

Au lieu de faire rendre le gaz dégagé de l'eau par l'action de la chaleur, sous le mercure, on se sert d'un flacon bouché à l'émeri, d'une contenance de 3 à 400 centimètres cubes, que l'on remplit d'eau ayant la même origine que celle soumise à l'expérience. Lorsque le liquide a abandonné tout le gaz qu'il contenait, on retire le tube de dégagement, on bouche le flacon sous l'eau et on le goudronne parfaitement. Le vase transporté dans l'endroit où l'on se propose de continuer l'analyse, on fait passer le gaz dans une éprouvette remplie de mercure et on procède, comme précédemment, à l'absorption de l'acide carbonique et à l'évaluation du mélange d'oxygène et d'azote qu'il s'agit de séparer.

En 1869, M. Hervé-Mangon a fait observer que, par le vide, on obtenait toujours, avec les eaux douces, un volume plus considérable de gaz que par la chaleur; et voici le moyen qu'il a signalé [1].

On adapte au robinet inférieur d'un eudiomètre de M. Regnault ou, plus simplement, d'une petite pompe pneumatique à mercure, un tube de verre vertical de $0^{m},76$ de longueur environ, et qui plonge, à sa partie inférieure, dans une cuvette de mercure.

On remplit le mesureur de mercure, puis on adapte à son robinet supérieur, à l'aide d'un tube convenablement courbé,

1. Hervé-Mangon, *Expériences sur l'emploi des eaux dans les irrigations*, 1869, p. 68.

le ballon jaugé rempli de l'eau dont on veut examiner les gaz. On laisse alors couler peu à peu le mercure du mesureur, l'eau se trouve soumise à une pression de plus en plus faible et en chauffant vers 40°, tous les gaz qu'elle contient se dégagent et se rendent dans le mesureur; lorsque leur volume cesse d'augmenter, on ferme le robinet supérieur du mesureur, on détache le ballon et on analyse les gaz ainsi recueillis.

Nous verrons en parlant du dosage de l'acide carbonique libre et combiné que M. Gréhant se sert également du vide pour extraire des eaux les gaz carbonique, azote et oxygène qu'elles contiennent.

Le mélange gazeux une fois obtenu il s'agit de les séparer les uns des autres.

La réaction que nous allons faire connaître pour isoler l'oxygène et l'azote est basée sur la propriété que possède l'acide pyrogallique en présence de la potasse d'absorber avec une grande rapidité l'oxygène et d'être au contraire sans action sur l'azote.

Pour cela, après avoir mesuré avec soin le volume du gaz, on y introduit quelques grammes d'une solution de potasse caustique, et on agite de manière à imprégner de la solution alcaline toute la paroi intérieure de l'éprouvette : par ce moyen, si le mélange gazeux contenait de l'acide sulfhydrique ou de l'acide carbonique il en serait dépouillé.

D'autre part, on forme avec un peu d'acide pyrogallique et de gomme une petite balle de la grosseur d'un pois et on l'introduit dans l'éprouvette. Le pyrogallate de potasse qui se produit aussitôt absorbe la totalité de l'oxygène, et comme résidu on obtient le gaz azote, dont on mesure exactement le volume.

On s'assure que l'oxygène a été entièrement absorbé à l'aide d'une allumette enflammée qui doit s'éteindre aussitôt dans le résidu d'azote.

L'oxygène et l'azote ainsi séparés et évalués en volume, sont ramenés par le calcul à la température de 0° et à la pression de 760$^{mm}$ au moyen des calculs indiqués à la fin de ce volume.

Nous ne saurions trop mettre les chimistes en garde contre l'emploi du phosphore pour séparer l'oxygène de l'azote ou des autres gaz; M. Commaille a montré, en effet, que la potasse caustique, l'eau et le phosphore donnaient constamment une cer-

taine quantité d'hydrogène phosphoré qui venait augmenter le volume de l'azote.

M. Schützenberger a découvert, dans ces derniers temps, que lorsque le zinc réagissait, à froid, et à l'abri du contact de l'air, sur l'acide sulfureux liquide ou sur un sulfite soluble, comme celui de soude, il se formait un nouvel acide du soufre, l'acide hydrosulfureux, dans lequel l'équivalent d'oxygène était remplacé par un équivalent d'hydrogène, et qui avait pour formule :

$$S^2 O^3 H$$

C'est assez dire que si ce composé est remis en présence de l'oxygène, il repasse à l'état d'acide sulfureux.

L'acide hydrosulfureux et les hydrosulfites ont pour caractères généraux de détruire les matières colorantes, et d'absorber l'oxygène gazeux ou dissous avec une très-grande rapidité.

Ces propriétés ont été mises aussitôt à profit par MM. Schützenberger, Gérardin et Risler pour doser, par la méthode des volumes, l'oxygène dissous dans l'eau : pour cela, ils se servent de l'hydrosulfite neutre de soude qui est plus stable que l'acide hydrosulfureux et qui permet d'apprécier facilement $\frac{1}{100}$ de centimètre cube d'oxygène.

*Préparation du réactif.* — Pour obtenir l'hydrosulfite de soude, MM. Schützenberger et Risler remplissent un flacon avec des copeaux de zinc et une solution de bisulfite de soude à 30 degrés, étendue de deux fois son volume d'eau. On bouche avec soin le flacon et on laisse la réaction s'opérer pendant une demi-heure environ. Au bout de ce temps, le liquide est versé dans un autre flacon contenant un lait de chaux formé avec chaux vive éteinte 30 grammes, eau 600 grammes ; on agite et on jette le mélange sur un filtre afin de séparer le liquide de l'oxyde de zinc et du sulfite de chaux qui se sont produits. Le liquide filtré, qui a une réaction légèrement alcaline, est étendu d'une nouvelle quantité d'eau : il tient en dissolution de l'hydrosulfite neutre de soude qui conserve son titre assez longtemps si on le préserve du contact de l'air : du reste on

1. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XIX, 1873, p. 152, et *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXVI, p. 440.

s'en assure en le filtrant avant chaque analyse, ainsi que nous allons le dire.

*Titrage du réactif.* — Une fois le réactif réducteur obtenu on fixe son titre de la manière suivante :

Pour cela, on se sert d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre qui est réduit, d'abord à l'état d'oxydule cuivreux, puis de cuivre métallique. Cette solution se compose pour 1 litre d'eau de 4gr,46 de sulfate de cuivre cristallisé, d'ammoniaque pour obtenir une liqueur bleue et enfin de carmin d'indigo. L'hydrosulfite doit correspondre à peu près à son volume de solution cuivrique et à trois fois son volume de solution de carmin d'indigo.

La solution de sulfate de cuivre ammoniacal est calculée de telle façon que 10 centimètres cubes, en se décolorant, représentent 2 centimètres cubes d'oxygène.

Ici se présente une anomalie qu'il est important de signaler.

Nous avons dit précédemment qu'au contact de l'oxygène libre, 1 équivalent de ce gaz transformait en sulfate 1 équivalent d'hydrosulfite de soude. Avec le sulfite de cuivre ammoniacal la réduction de l'oxyde cuivrique est représentée par le double. L'équivalent d'oxygène utilise 2 équivalents d'hydrosulfite en le transformant sans doute en un sel de la série thionique.

Le titrage de la solution d'hydrosulfite de soude peut se faire au besoin à l'air libre dans un petit vase à précipité, en employant 20 cc de la liqueur cuivreuse. Le bec de la burette de Mohr, que l'on choisit très-allongé, plongeant dans le liquide, on laisse couler assez rapidement en remuant avec une baguette. On s'arrête au moment où le liquide est décoloré et paraît *jaune-très-clair*. On commet nécessairement ainsi une erreur en plus due à l'intervention de l'oxygène de l'air. On évite cet inconvénient en titrant dans un flacon à trois tubulures de 1 litre de capacité ; dans la tubulure médiane peuvent se fixer au moyen d'un bouchon en caoutchouc, les extrémités de deux burettes de Mohr, dont l'une contient de l'hydrosulfite et l'autre du carmin. Les deux autres tubulures servent à l'entrée et à la sortie d'un courant d'hydrogène ou de gaz de l'éclairage purgé d'oxygène par son passage préalable à travers une colonne remplie de ponce imbibée d'hydrosulfite concentré

ou de pyrogallate de soude. La comparaison des deux modes opératoires a montré qu'en procédant à l'air libre on commettait une erreur en plus d'environ 0, 5 cc pour 20 d'hydrosulfite employé, si l'opération est conduite rapidement.

La solution d'hydrosulfite sera considérée comme suffisamment concentrée si 20 cc de la liqueur cuivreuse à 2 cc d'oxygène pour 10 cc emploient 20 à 30 cent. cubes de réactif réducteur.

*Dosage de l'oxygène.* Le titre du réactif étant bien établi, on procède immédiatement au dosage de l'oxygène contenu dans l'eau.

On introduit dans le flacon à trois tubulures dont nous vedons de parler : 1° un litre d'eau à essayer ; 2° 50 centimètres cubes d'eau tenant en suspension 5 grammes de kaolin ( cette substance ôte la transparence au liquide et rend les changements de teinte plus sensibles); 3° un peu de carmin d'indigo.

La pointe allongée de la burette de Mohr plongeant jusqu'au fond du flacon, on laisse couler le réducteur qu'on agite de manière à le disséminer dans le liquide, et on arrête l'opération dès que la décoloration de l'indigo commence; ce point peut être saisi à 0, 5 cc près au moins.

Supposons que l'on ait employé pour décolorer les 20 cent. cubes de la solution de sulfate de cuivre ammoniacal 17cc 5 d'hydrosulfite de soude ; nous savons que ces 20cc correspondent à 4 cent. cubes d'oxygène. Si, d'autre part, le titre d'eau a exigé 36cc 4, on posera la proportion suivante :

$$17{,}5 : 4 :: 36{,}4 : x = \frac{36{,}4 \times 4}{17{,}5} = 8^{cc}{,}32$$

d'oxigène dissous dans un litre d'eau. Il reste une petite correction relative à l'hydrosulfite nécessaire pour décolorer le bleu employé, mais cette dose peut se déterminer très-approximativement une fois pour toutes.

Le procédé indiqué par MM. Schützenberger, Gérardin et Risler est intéressant sans doute parce que, pour le dosage de l'oxygène contenu *dans l'air atmosphérique*, ou mélangé avec d'autres gaz, comme l'hydrogène et l'acide carbonique, il peut rendre aux chimistes de très grands services ; mais pour la détermination de l'oxygène dissous dans les liquides, comme

certaines eaux très-chargées de matières organiques, nous pensons que sa trop grande sensibilité lui crée un défaut que la pratique a peut-être besoin de faire disparaître. Leurs auteurs considèrent déjà que les matières organiques colorantes, comme l'indigo, sont décolorées par l'hydrosulfite de soude; or, les matières organiques des eaux n'ont-elles pas la même action sur le réactif? tel est le problème qui se pose naturellement à l'esprit. Dans tous les cas, au point de vue théorique comme au point de vue pratique, nous lui préférons le procédé de M. Gréhant que nous ferons connaître en parlant du dosage de l'acide carbonique.

## CHAPITRE VII

### RECHERCHE ET DOSAGE DU PROTO ET DU BICARBURE D'HYDROGÈNE

La recherche des carbures d'hydrogène est complémentaire du dosage de l'azote et de l'oxygène. Après avoir enlevé par la potasse caustique et l'acide pyrogallique l'acide carbonique et l'oxygène, on met le résidu gazeux dans une éprouvette graduée pleine de mercure, puis on y introduit, à l'aide d'une pipette recourbée, de l'acide sulfurique fumant. Après vingt-quatre heures au moins de contact, tout le gaz bicarboné a disparu, par suite de sa combinaison avec l'acide sulfurique.

La partie sur laquelle l'acide n'a pas réagi peut consister en azote et en hydrogène protocarboné. Pour s'en assurer, on la transvase dans une éprouvette graduée, munie d'une armature métallique et qui communique avec le gaz. Après en avoir déterminé exactement le volume, on y fait arriver le double d'oxygène et on brûle le mélange à l'aide d'une étincelle électrique. Il se produit de l'acide carbonique, que l'on absorbe avec la potasse caustique dissoute. Comme on a ajouté un excès d'oxygène, on l'enlève au moyen d'une balle d'acide pyrogallique et lorsque le gaz ne subit plus de diminution on inscrit le résidu comme de l'azote.

Un autre moyen, tout aussi sûr et plus simple, consiste à in-

troduire dans le mélange gazeux présumé contenir du protocarbure d'hydrogène une balle de papier mâché, trempée dans du protochlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique. Après l'absorption, on retire la balle de papier et on la remplace par un fragment de potasse caustique afin d'enlever les vapeurs d'acide chlorhydrique émises par le protochlorure de cuivre.

## CHAPITRE VIII

### RECHERCHE ET DOSAGE DE L'OXYDE DE CARBONE

Le procédé le plus simple pour isoler l'oxyde de carbone d'un mélange gazeux duquel on a déjà enlevé l'acide carbonique par la potasse, l'oxygène par l'acide pyrogallique, s'exécute en faisant arriver dans la cloche qui le contient, avec le gaz azote et sous le mercure, une solution concentrée de protochlorure de cuivre, avec excès d'acide chlorhydrique, ou bien de protochlorure de cuivre ammoniacal. Tout le gaz oxyde de carbone s'absorbe avec une rapidité comparable à celle qui accompagne l'absorption de l'acide carbonique par la potasse. On agite à plusieurs reprises, et lorsque le volume du gaz ne subit plus de diminution, on transporte la cloche dans une cuve à eau et on mesure la différence avant et après l'opération La diminution représente l'oxyde de carbone. M. Doyère, qui a été à même de contrôler ce procédé, a reconnu qu'il possédait une grande précision.

## CHAPITRE IX

### DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE

La détermination pondérale de l'acide carbonique dans les eaux de toute nature est l'une des opérations chimiques qui a le plus exercé la sagacité des auteurs, et comment en serait-il autrement lorsqu'on connaît le rôle important que joue ce gaz soit libre, soit à l'état de combinaison saline, dans les eaux douces et les eaux minérales?

Nous allons indiquer dans des paragraphes spéciaux les pro-

cédés qui nous paraissent les plus dignes d'attention pour doser :

1° *L'acide carbonique total ou libre et combiné.*

2° *L'acide carbonique partiel* ou *libre.*

3° *L'acide carbonique des dépôts spontanés.*

4° *Les bicarbonates alcalins terreux et métalliques.*

### § Ier. — Acide carbonique total.

Il n'y a pas très-longtemps encore, les analystes séparaient l'acide carbonique libre et combiné en faisant bouillir l'eau dans un ballon muni d'un tube recourbé. L'appareil était entièrement rempli d'un volume connu d'eau, puis chauffé jusqu'à l'ébullition, pendant un quart d'heure au moins. Le tube de dégagement communiquait avec une cloche ou une éprouvette graduée pleine de mercure ou d'eau saturée de sel marin. Après l'opération, on prenait exactement le volume du mélange gazeux et on y faisait arriver de la potasse caustique en solution, afin d'absorber tout l'acide carbonique.

Le résidu gazeux était ensuite analysé à part par le phosphore, qui enlevait l'oxygène et laissait l'azote. Lorsque l'eau contenait de l'acide sulfhydrique ou un sulfure, on faisait barboter le gaz dans une solution d'acétate acide de plomb, qui fixait le principe sulfuré. Voilà pour l'acide carbonique que l'on inscrivait à l'état de liberté dans l'eau.

D'une autre part, on ajoutait au bouchon du ballon un tube droit, puis on versait dans le liquide bouilli de l'acide sulfurique en léger excès et on chauffait de nouveau. La quantité du gaz carbonique ainsi éliminé était censée représenter l'acide uni aux bases.

Mais si on réfléchit à ce qui se passe dans cette opération, on ne tarde pas à s'apercevoir qu'elle ne peut pas donner de résultat exact, car l'action de la chaleur sur les eaux chargées d'acide carbonique, et par conséquent de bicarbonates, a pour effet, non-seulement de dégager l'acide libre, mais encore une portion de celui des bicarbonates. Les sels ainsi décomposés se convertissent, tantôt en carbonate neutre (carbonate de chaux), tantôt en sesquicarbonates (carbonates de potasse et de soude), tantôt enfin en carbonate basique (carbonate de magnésie).

On a simplifié ce genre d'analyse en traitant directement l'eau dans le même appareil par l'acide sulfurique. Tout l'acide carbonique soit libre, soit combiné, vient se rendre, à l'aide du tube recourbé, dans une cloche sous le mercure. Une fois le volume du gaz connu, on y fait arriver quelques fragments de potasse caustique, qui absorbe tout l'acide carbonique : cette absorption représente la proportion du gaz libre et combiné. Au lieu de la méthode des volumes, Vogel a conseillé, après avoir traité l'eau par l'acide sulfurique, de faire traverser le gaz dans de l'eau de chaux ou de baryte, pour produire du carbonate de chaux ou de baryte, dont on appréciait le poids avec la balance.

On a eu alors recours aux chlorures de calcium et de baryum qui, dans une eau préalablement alcalisée par l'ammoniaque, afin de fixer l'acide carbonique libre, donnent des carbonates neutres de chaux et de baryte extrêmement peu solubles dans l'eau. Cette méthode très-bonne et très-employée actuellement lorsqu'il s'agit de doser tout l'acide carbonique d'une eau, fut l'objet d'une critique de la part de Vogel, qui pensa que les carbonates de chaux et de baryte, peu solubles dans l'eau, l'étaient davantage dans une eau ammoniacale. Comme cette observation pourrait être prise encore en considération, nous dirons ici qu'elle ne repose sur aucun fondement sérieux. Ainsi, M. Fresenius a montré que :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 partie de carbonate de chaux se dissolvait dans | | | | 8831 | d'eau froide. |
| 1 | — | — | — | 10601 | d'eau bouillante. |
| 1 | — | — | — | 65246 | d'eau ammon$^{le}$. |
| 1 partie de carbonate de baryte se dissolvait dans | | | | 14137 | d'eau froide. |
| 1 | — | — | — | 15431 | d'eau bouillante |
| 1 | — | — | — | 141000 | d'eau ammon$^{le}$. |

La différence de solubilité de ces deux sels montre d'abord que le chlorure de baryum doit être préféré au chlorure de calcium, ensuite que les carbonates de chaux et de baryte sont moins solubles dans l'eau ammoniacale que dans l'eau froide.

*Eaux douces.* — Pour le dosage de l'acide carbonique libre des eaux douces, M. Pettenkofer a fait connaître le procédé suivant.

On prépare d'abord une liqueur normale contenant, pour 1 litre d'eau distillée, 2$^{gr}$, 8636 d'acide oxalique pur, cristallisé,

et sec sans être effleuri : d'après le calcul, 1 centimètre cube de cette liqueur correspond à 1 milligramme d'acide carbonique.

D'autre part, on prend 45 cent. cubes d'eau de chaux dans laquelle on verse, à l'aide d'une burette graduée, la liqueur normale d'acide oxalique jusqu'à saturation complète de l'alcali terreux, ce qu'on reconnaît au moyen du papier de curcuma qui ne brunit plus dès que la chaux est saturée. On constate ainsi combien chaque division de la burette remplie d'eau de chaux renferme de chaux caustique.

On établit une fois pour toutes le titre de la liqueur normale de l'acide oxalique par rapport à celui de l'eau de chaux, et on procède ensuite à l'analyse.

Pour cela, on mesure dans un ballon fermant à l'émeri ou avec un bouchon de caoutchouc 100 c.c d'eau douce dans laquelle on ajoute 3 c. c d'une solution neutre et presque saturée de chlorure de calcium, puis 2 c.c d'une solution saturée de sel ammoniac, et enfin 45 c. c de l'eau de chaux titrée. Le ballon bouché avec soin est agité et abandonné pendant 12 heures à la température ordinaire.

Le mélange mesure, comme on voit, 150 c. c : lorsqu'il est parfaitement transparent, on en retire, à l'aide d'une pipette deux fois 50 c. c que l'on verse dans deux ballons; dans le premier, on dose d'abord approximativement au moyen de la liqueur normale d'acide oxalique, la quantité de chaux libre que le liquide contient, et on réitère cette opération avec le liquide du deuxième ballon. On prend trois fois le nombre de centimètres cubes trouvés dans la deuxième expérience comme pouvant être plus exacte que celle de la première, et on retranche le résultat du nombre de centimètres cubes nécessaires pour neutraliser les 45 c. c d'eau de chaux. La différence représente la chaux qui avait été précipitée dans l'origine par l'acide carbonique libre de l'eau, et comme chaque centimètre cube d'acide oxalique employé représente 1 milligramme d'acide carbonique, on connaît ainsi la proportion de cet acide qui était à l'état de liberté.

S'il ne s'agissait que de doser une solution d'acide carbonique mélangé avec du bicarbonate de chaux, l'intervention du chlorure de calcium et du sel ammoniac ne serait pas nécessaire, mais on sait que toutes les eaux douces contiennent des bicarbonates alcalins qui absorberaient une certaine quantité

de la liqueur normale d'acide oxalique, et l'addition des deux sels que nous venons de citer a précisément pour effet de tourner la difficulté.

On a fait observer que cette méthode était tout à la fois simple, rapide et exacte surtout pour l'analyse des eaux douces qui sont peu saturées d'acide carbonique libre, et qu'elle était également applicable aux eaux minérales gazeuses. Dans ce cas, il suffit d'étendre ces dernières de plusieurs fois leur volume d'eau distillée, et de se servir d'une liqueur titrée d'eau de baryte ou bien d'eau de chaux.

Le procédé suivant que l'on doit à M. Gréhant, indique également avec une grande précison, non-seulement la totalité de l'acide carbonique que contient une eau douce, mais encore le volume des gaz azote et oxygène. Il peut aussi servir au dosage de l'acide carbonique libre et combiné des eaux minérales faiblement gazeuses et qui peuvent être analysées après leur embouteillage.

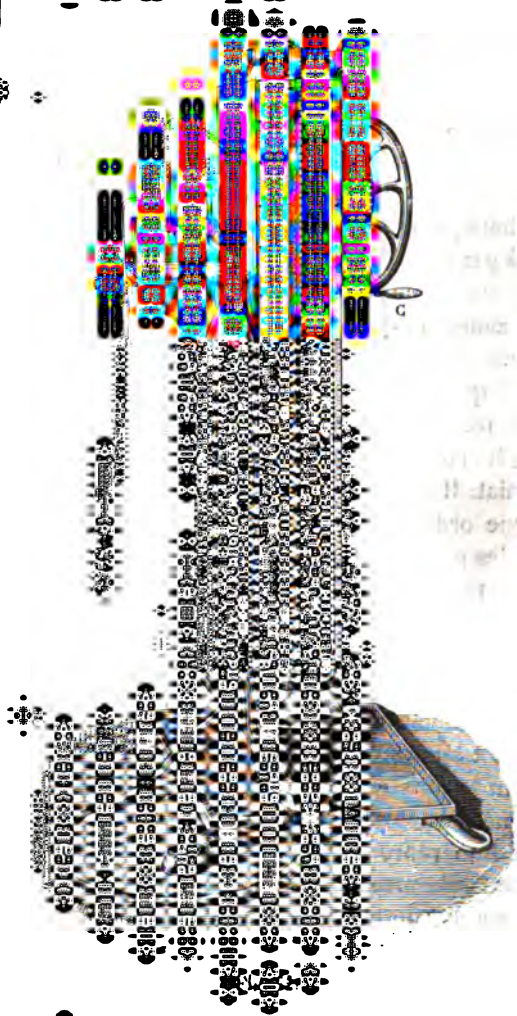
L'appareil que M. Gréhant emploie pour cela est le même que la pompe à mercure imaginée, en Allemagne, par M. Geissler, mais qui a été considérablement perfectionnée, en France, par M. Alvergniat. Il présente le grand avantage sur la machine pneumatique ordinaire de faire le vide absolu et de recueillir facilement les gaz dégagés des eaux.

Il se compose (fig. 32) d'un tube barométrique d'une longueur de 1 mètre environ, fixé contre une planche verticale très-épaisse. Ce tube est muni, à sa partie supérieure, d'une chambre barométrique A, ovoïde ou sphérique, d'une capacité de 400 à 500 centimètres cubes. Au sommet de cette chambre, est un robinet à trois voies D destiné à établir ou à interrompre les communications entre la chambre barométrique et le liquide destiné à l'analyse. Cette partie de l'appareil porte une petite cuve à mercure R qui sert à recueillir les gaz dégagés par le vide qu'on a produit. A la partie inférieure du tube barométrique on a fixé un long tube de caoutchouc I à parois épaisses qui s'attache d'autre part à la partie inférieure d'une cuvette B, pleine de mercure. Ce tube de caoutchouc rend la cuvette

1. Gréhant, *Absorption des gaz par les liquides organiques. Revue scientifique de la France et de l'étranger*, 2e série, 1re année, 1871, p. 332.

[illegible] niveau de la petite [illegible]

[illegible] hant, comment on pro- [illegible] ns les eaux au moyen [illegible] la disposition de l'ap-



[illegible] re d'une pompe à mer- [illegible] obinet à trois voies R,

la petite cuve à mercure C avec le tube central *t* portant un bout de tube de caoutchouc solidement fixé et qui sert à recevoir une cloche graduée. On choisit un ballon A′ B′ à col long de 60 centimètres environ, ou bien on compose avec un petit ballon de verre et un tube cylindrique assemblés par un tube de caoutchouc un ballon semblable. L'extrémité A′ légèrement étranglée de ce ballon que l'on remplit d'abord complétement

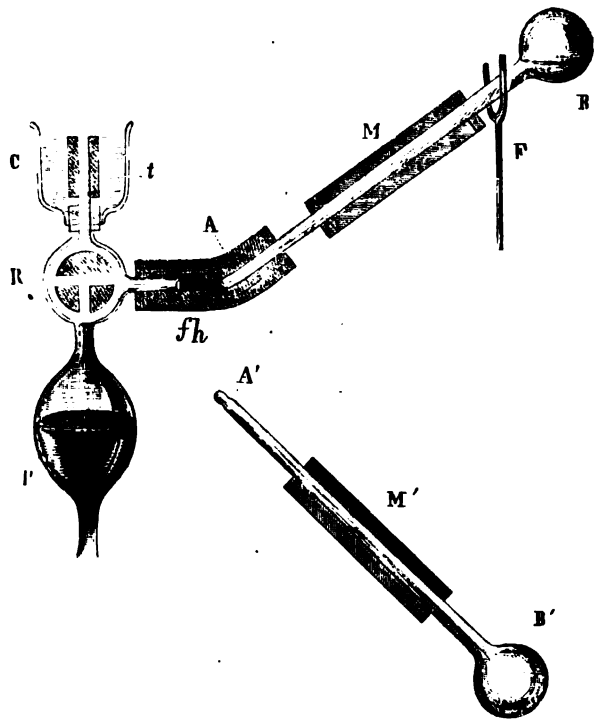



Fig. 33.

d'eau distillée est réunie par un tube de caoutchouc à paroie épaisses au tube horizontal de la pompe à mercure, et cet assemblage est enveloppé d'un large tube de caoutchouc fixé sur deux bouchons, manchon que l'on remplit d'eau et qui constitue une fermeture hydraulique *fh* ; en outre, un manchon de verre M fermé par des bouchons de caoutchouc que traverse le long col du ballon est rempli d'eau froide et sert de réfrigérant pour les vapeurs; ce manchon, dans lequel on peut faire passer

un courant d'eau froide à l'aide de tubes, doit contenir l'assemblage de caoutchouc du ballon et du tube de verre, dans le cas où l'on ne possède pas de ballon à très-long col.

Le ballon B, plein d'eau distillée, est maintenu incliné au-dessus de l'horizon à l'aide d'un support à fourche F. On fait manœuvrer la pompe, et après deux ou trois mouvements l'eau du ballon a passé dans la chambre barométrique d'où on la fait s'échapper par le tube *t* de la cuvette à mercure D, en adaptant au caoutchouc que porte ce tube un siphon de verre qui n'est pas représenté sur la figure. L'extraction de l'eau a lieu beaucoup plus vite que celle du gaz qu'il faudrait faire si le ballon avait été laissé plein d'air; quand l'eau est entièrement extraite par deux ou trois mouvements de la pompe, on abaisse l'appareil pour le placer dans la position symétrique A′ B′ inclinée au dessous de l'horizon à 45 degrés environ. On immerge le ballon B dans un bain d'eau chaude à 40 degrés par exemple, et, en faisant manœuvrer la pompe, on obtient rapidement le vide absolu ; si l'on veut se débarrasser d'une petite quantité d'eau qui reste dans l'appareil à extraction, il suffit de maintenir le robinet ouvert ; une distillation rapide a lieu du ballon chaud dans la chambre barométrique froide, et l'eau qui se dépose sur le mercure est expulsée par le tube *t*; dans tous les cas, le vide absolu, sauf la vapeur d'eau, étant obtenu, lorsqu'on soulève la cuvette à mercure on entend le choc de la colonne mercurielle contre le robinet, choc sec qui rappelle celui qui se produit lorsqu'on éloigne de la verticale le tube d'un véritable baromètre ; c'est là un des caractères du vide absolu. Il en est encore un autre : lorsqu'on tourne le robinet pour mettre en communication la chambre barométrique avec le tube *t*, la cuvette à mercure ayant été d'abord portée en haut, on n'obtient plus la moindre bulle de gaz.

Veut-on extraire les gaz carbonique libre et combiné, et azote et oxygène d'une eau douce, de l'eau de Seine, par exemple, on réunit un entonnoir de verre au tube *t*, à l'aide du caoutchouc, et on y verse un certain volume soit un demi-litre d'eau préalablement acidulée par l'acide chlorhydrique afin de décomposer les bicarbonates, dont le gaz reste en dissolution dans le liquide. En tournant le robinet convenablement de manière qu'une communication soit établie entre le tube *t* et l'ap-

pareil à extraction placé en A′ B′, on voit pénétrer le liquide dans l'appareil à dégagement vide, et on se garde bien de laisser rentrer l'air. Puis on enlève l'entonnoir et le tube de caoutchouc, et une cloche graduée pleine de mercure est placée et tenue verticalement par un support au dessus du tube *t* qui est complétement immergé dans le mercure. Il suffit alors de faire mouvoir la pompe, et à chaque manœuvre d'abaissement puis d'élévation de la cuvette à mercure, on fait passer du gaz dans la cloche graduée ; on continue l'extraction au moyen du vide absolu, jusqu'à ce qu'on cesse d'obtenir du gaz, quoique l'ébullition du liquide dans le ballon soit toujours très-vive.

Une fois les trois gaz obtenus dans la cloche on les analyse à la manière ordinaire, c'est-à-dire par la potasse caustique pour absorber l'acide carbonique, et l'acide pyrogallique pour séparer l'oxygène de l'azote.

M. Gréhant a constaté que par ce procédé un liquide quelconque se dépouillait complétement de la totalité des gaz qu'il contenait en dissolution.

*Eaux minérales.* — Nous avons dit précédemment qu'une eau minérale avec excès de gaz carbonique, prise au griffon, ne ressemblait pas à la même eau mise en bouteille et transportée au loin. Il se perd toujours ainsi une quantité d'acide carbonique qui varie selon le soin qu'on a apporté à l'embouteillage et la nature de l'eau. Il est donc de toute nécessité de fixer le gaz carbonique à la source même et en opérant le plus rapidement possible.

Si on a affaire à une eau qui contient peu d'acide carbonique et de bicarbonates on choisit trois flacons bouchés à l'émeri, d'une contenance de 1100 à 1200 grammes environ. On verse dans chacun d'eux d'abord quelques grammes d'une solution concentrée de chlorure de baryum, et une même quantité d'ammoniaque caustique reconnue exempte de carbonate d'ammoniaque. D'une autre part, on puise avec une pipette graduée (fig. 34) 1000 centimètres cubes de l'eau minérale que l'on verse dans les flacons. Ceux-ci sont bouchés aussitôt, goudronnés, étiquetés et transportés au laboratoire.

Fig. 34.

Avec les eaux minérales, qui sont très-chargées de gaz car-

bonique, le volume doit être moins considérable, ordinairement 200 à 300 centimètres cubes de liquide sont très-suffisants, et on le traite par le chlorure de baryum ammoniacal.

Voici maintenant le travail qui s'exécute dans le laboratoire avec les unes comme avec les autres.

Le chlorure de baryum et l'ammoniaque ont précipité tout l'acide carbonique libre et combiné, et l'acide sulfurique des sulfates. Le dépôt de chacun des flacons est jeté sur un filtre, lavé rapidement afin d'éviter l'absorption de l'acide carbonique de l'air, et comme il en reste toujours une petite quantité très-adhérente au verre, on la détache avec une baguette et un peu de papier à filtrer.

Les filtres, avec leur contenu, séchés à l'étuve, sont introduits dans une éprouvette graduée remplie de mercure, puis on y ajoute quelques grammes d'acide acétique monohydraté. Il se produit aussitôt un abondant dégagement de gaz carbonique, et lorsqu'on juge que l'acide acétique a décomposé le mélange de carbonates de baryte et de chaux, on retire le papier de l'éprouvette au moyen d'une baguette de verre recourbée, et on note le volume de l'acide carbonique que l'on a obtenu.

Le calcul suffit ensuite pour convertir en poids le volume du gaz carbonique ramené à la température de 0° et à la pression de 760$^{m}$.

On voit que par ce moyen on ne dose que l'acide carbonique et les résultats sont, en général, très-satisfaisants.

Mais il est important de laisser le mélange des réactifs et de l'eau minérale réagir pendant plusieurs jours, car on a observé que l'ammoniaque et le chlorure de baryum précipitaient très-lentement la totalité de l'acide carbonique libre et celui des bicarbonates. M. Fresenius pense que dans le commencement de la réaction il se produit d'abord du carbamate d'ammoniaque, qui ne se transforme que peu à peu en carbonate.

*Eau de mer.* — Le dosage de l'acide carbonique libre et combiné de l'eau de mer ne s'obtient pas facilement au moyen du vide ou de l'ébullition prolongée du liquide. On tourne la difficulté en précipitant ce gaz à l'état de carbonate de baryte avec une petite quantité de nitrate de baryte et d'ammoniaque contenant un peu d'ammoniaque libre.

Une fois le carbonate de baryte précipité il est facile de le

recueillir et de le décomposer par l'acide acétique concentré, dans une cloche graduée pleine de mercure.

### § II. — Acide carbonique partiel ou libre.

Les chimistes, pensant que les bicarbonates ne se décomposaient pas sous l'influence du vide, tandis qu'une solution aqueuse d'acide carbonique se dépouillait de la totalité de son gaz toutes les fois qu'elle était soumise à la raréfaction de l'air, ont imaginé de séparer l'acide carbonique libre des bicarbonates par ce moyen.

Ainsi, M. Buignet a observé que les bicarbonates naturels résistaient parfaitement à l'épreuve du vide, et que les eaux les plus chargées de bicarbonate calcaire, comme l'eau minérale de Saint-Allyre, pouvaient demeurer impunément dans la chambre du baromètre, sans que leur transparence fût en rien troublée.

Le gaz qui se dégage dans cette circonstance n'étant autre que celui qui existait à l'état de libre dissolution, il devient, en effet, facile d'en avoir la mesure en ayant égard à toutes les corrections que la physique enseigne. Il faut se rappeler seulement que la petite colonne d'eau sur laquelle on opère retient toujours une certaine quantité d'acide carbonique qui s'y trouve maintenu par la pression du gaz dégagé. Mais cette quantité est tout aussi facile à apprécier que la première, car c'est celle qui sature exactement l'eau pour les conditions nouvelles où elle se trouve. Disons encore que M. Bunsen [1] a déterminé le coefficient de la solubilité de l'acide carbonique pour toutes les températures comprises entre 0° et 20°, et il a reconnu, d'un autre côté, que la loi établie par MM. Henry et Dalton pouvait s'appliquer à toutes les pressions possibles, même à celles qui sont le plus voisines du vide absolu.

L'appareil employé par M. Buignet est le même que celui qui sert, dans les cabinets de physique, à déterminer la force élastique des vapeurs entre 0° et 100°, avec cette différence que les quatre cubes dont il se compose ont un gros diamètre, et qu'ils sont gradués en centimètres cubes sur toute leur longueur.

1. *Annales de chimie et de physique*, t. XLIII, p. 503.

Le premier de ces tubes est rempli de mercure bien sec et sert à donner la pression barométrique au moment de l'observation.

Le second tube renferme une très-petite quantité de l'eau minérale à essayer : il a pour objet de donner la force élastique de sa vapeur, après qu'on l'a dépouillée par l'ébullition et par le vide de tout le gaz libre qu'elle pouvait retenir.

Le troisième et le quatrième tube sont destinés à l'opération du dosage. On y verse du mercure jusqu'aux neuf dixièmes de la hauteur, et on achève de les remplir avec un poids connu de l'eau minérale à essayer. On les renverse ensuite sur le mercure, en ayant soin d'opérer assez vite et à une température assez basse pour ne rien perdre du gaz contenu dans l'eau, puis on laisse le tout en repos jusqu'à ce que le dégagement ait complétement cessé. Quand ce résultat est atteint, ce qui demande tout au plus une heure ou deux, on agite légèrement la petite colonne d'eau pour être assuré qu'elle est bien à l'état de saturation, puis, au bout de quelques minutes, quand l'équilibre est de nouveau rétabli, on procède aux observations. Le gaz dégagé se mesure et se corrige par la méthode ordinaire; celui qui est retenu en dissolution se calcule d'après les données scientifiques que nous venons de rappeler. Quant à la température, elle est donnée par un thermomètre très-sensible, placé sur le montant même de l'appareil.

La formule générale qui donne la totalité du gaz libre s'exprime alors de la manière suivante :

$$V^{\circ} = V \frac{H}{760\,(1 + at)} + v\omega \frac{H'}{760}$$

$V^{\circ}$ représente le volume total de gaz libre à 0° et à 760°, V, le volume du gaz dégagé avant les corrections, H′ la pression à laquelle il se trouve dans l'intérieur du tube ; $v$ le volume occupé par la petite colonne d'eau minérale ; $\omega$ le coefficient de la solubilité de l'acide carbonique pour la température $t$; H, la pression du gaz qui existe en dissolution dans l'eau.

En opérant avec soin, on arrive à des résultats très-concordants pour la valeur de $V^{\circ}$ dans les deux tubes.

Lorsqu'on a ainsi déterminé la proportion de l'acide carbo-

nique libre, on peut très-facilement apprécier celle de l'acide carbonique combiné.

Laissant le troisième tube dans la position qu'il occupe, on introduit dans le quatrième un léger excès d'acide sulfurique étendu. Les bicarbonates sont à l'instant même décomposés, une nouvelle quantité de gaz vient s'ajouter à la première ; on la mesure par le même procédé. La différence entre les déterminations fournies dans le même moment par les tubes 3 et 4, exprime précisément la quantité d'acide carbonique qui existait à l'état de bicarbonate.

L'opération terminée, on s'assure par un petit fragment de potasse que le gaz dégagé dans les deux tubes est bien de l'acide carbonique, et on tient compte, au besoin, de l'air ou de l'azote qui pourrait s'y trouver mêlé. S'il arrivait que l'eau renfermât de l'hydrogène sulfuré ou un sulfure, rien ne serait plus facile que d'en constater la présence. Il faudrait alors, dans l'opération qui a pour but de donner le gaz combiné, remplacer l'acide sulfurique étendu par une solution d'acétate acide de plomb. L'acide carbonique serait dégagé, comme dans le premier cas, mais l'hydrogène sulfuré serait absorbé et retenu.

Par le procédé de M. Buignet, l'eau dépouillée de son excès d'acide carbonique reste limpide et incolore, preuve certaine que les bicarbonates de chaux et de magnésie n'ont pas été décomposés. Il est seulement à regretter que, par leur nature, les objets exigés pour ce genre d'analyse, et surtout le mercure, ne soient pas d'un transport plus facile. Constatons toujours que pour les eaux transportées il donne des résultats suffisamment exacts.

M. Gauthier de Claubry a indiqué de séparer l'acide carbonique libre des bicarbonates contenus dans les eaux au moyen d'un courant d'hydrogène longtemps prolongé.

L'appareil dont il se sert se compose d'un aspirateur, d'un tube en U à ponce sulfurique, d'un tube à potasse pour retirer l'acide carbonique de l'air, du vase renfermant l'eau sur laquelle on opère, d'un tube à ponce sulfurique pour dessécher le gaz carbonique et d'un tube à potasse taré pour le doser : au-delà, on place un second tube à ponce sulfurique pour retenir l'eau entraînée par l'air, et si l'on craignait que cet

air renfermât de l'acide carbonique, un autre tube à potasse.

D'après M. Gauthier de Claubry, le gaz hydrogène éliminerait par entraînement la totalité du gaz carbonique dissous dans une eau quelconque, et il serait sans action mécanique sur les bicarbonates alcalins ou terreux, mais il n'en serait pas de même du bicarbonate de protoxyde de fer. On remédie à cet inconvénient en se servant d'un courant d'hydrogène et en arrêtant l'opération à l'instant ou une bulle détermine un léger louche dans la portion du liquide qu'elle traverse.

### § III. — Dosage de l'acide carbonique des dépôts spontanés.

Pour évaluer la proportion de l'acide carbonique combiné en partie avec la chaux dans les dépôts abandonnés par les eaux (travertins, incrustations, stalactites, concrétions), on a proposé plusieurs procédés.

Le plus simple et celui qui se présente le premier à l'esprit des analystes, consiste à dégager l'acide carbonique au moyen des acides minéraux, et à faire rendre le gaz sous une cloche graduée pleine de mercure. Comme il y a de l'air entraîné, on absorbe l'acide carbonique avec de la potasse caustique. La diminution du gaz dans l'éprouvette représente le volume de l'acide carbonique déplacé de la matière dont on a préalablement pris exactement le poids.

Au lieu de faire rendre le gaz sous le mercure, quelques chimistes préfèrent le fixer sur la potasse caustique, mais comme il est toujours saturé d'humidité, on le fait auparavant passer dans un tube contenant du chlorure de calcium. Le poids de l'appareil dans lequel est placée la solution de potasse caustique étant connu avant et après l'opération, l'augmentation indique la proportion de l'acide carbonique.

On a encore proposé plusieurs appareils dans lesquels les matières sont traitées par l'acide nitrique, comme celui décrit par MM. Fresenius et Sacc dans leur *Précis d'analyse quantitative*, et que nous allons faire connaître parce qu'il donne des résultats assez satisfaisants.

On choisit deux petits ballons d'égale dimension à peu près (fig. 35) : dans l'un, A, on met le dépôt soumis à l'analyse, et dans le second, B, de l'acide sulfurique concentré. L'un et

enant l'acide
t au dégage-
a partie infé-
tiers ou à la
son volume
par un mor-
ndre.
balance, on
ent le tube F
eigne le fond

e nitrique se
agement d'a-
ouche d'acide
d par le tube
rès, on place
aude, et on y
l'acide carbo-
ainsi, et que
on enlève le
la différence

us employons
ique des dé-

A est une poire de caoutchouc fermée exactement par un bouchon qui donne passage à deux tubes destinés, l'un à l'introduction de l'air pendant la décomposition du carbonate, l'autre à recevoir un tube de caoutchouc B d'un très-petit diamètre. Celui-ci communique avec un appareil à boules C-D. A la partie supérieure de la boule C est fixé un tube renflé E rempli de chlorure de calcium.

On commence par peser la substance à analyser, que l'on introduit dans la boule C, puis on remplit à la moitié ou aux trois quarts la boule D d'acide nitrique étendu de son volume d'eau. On ajoute le tube renflé E, et on porte l'appareil ainsi monté sur le plateau d'une balance de précision. Après en avoir noté le poids exact, on fixe le tube de caoutchouc à la partie supérieure de la boule contenant l'acide, et on procède à la décomposition du carbonate. Pour cela, on presse légèrement la poire de caoutchouc en même temps que l'index bouche le tube destiné ensuite à faire rentrer de l'air dans l'appareil. Par cette pression, l'acide nitrique tombe goutte à goutte dans la boule C où est placée la substance, et en dégage de l'acide carbonique. Comme celui-ci entraîne de la vapeur d'eau, il l'abandonne par son passage sur le tube à chlorure de calcium E.

Aussitôt que le carbonate est décomposé, on plonge les deux boules dans un bain-marie chauffé à 60 ou 80°, en même temps qu'on y fait passer de l'air pour chasser tout le gaz carbonique.

L'appareil étant ramené à la température ordinaire, on enlève le tube de caoutchouc et on le porte de nouveau sur la balance. La diminution dans la pesée représente exactement l'acide carbonique qui s'est dégagé.

Des analyses exécutées avec des dépôts d'eaux minérales, des incrustations par exemple, nous ont montré que l'on arrivait ainsi à doser d'un manière très exacte l'acide carbonique combiné primitivement avec la chaux, et cela sans perdre la petite quantité d'eau que le gaz entraîne toujours avec lui dans les circonstances ordinaires.

### § IV. — Dosage des bicarbonates

Sous le nom d'*Hydrocalimétrie*, M. Glénard a fait connaître, récemment, un nouveau moyen de doser la proportion de tous

les bicarbonates qui se trouvent dans les eaux minérales [1].

L'hydrocalimétrie repose sur la détermination du titre alcalin des eaux bicarbonatées, par une liqueur normale d'acide sulfurique, et sur l'évaluation de ce titre en bicarbonate de soude.

M. Glénard se sert, pour cela, d'une liqueur normale d'acide sulfurique composée de 6gr,533 d'acide sulfurique monohydraté pour 1 litre d'eau. Cette solution sature exactement, volume à volume, une eau contenant, en bicarbonates divers, l'équivalent de 10gr bicarbonate de soude.

Voici maintenant comment M. Glénard conseille de procéder à l'examen d'une eau bicarbonatée.

A l'aide d'une pipette on mesure 10 c.c d'eau que l'on introduit dans un petit matras en verre blanc et mince de la contenance de 50 à 60 c. c. Cette quantité d'eau qui paraît bien faible au premier abord est cependant suffisante; elle convient mieux qu'une plus grande quantité pour la suite des opérations qui en reçoivent plus de rapidité et aussi plus de netteté. On y ajoute 3 gouttes d'une solution de bon tournesol. Cette addition donne le moyen de connaître, par le changement de couleur du tournesol, le moment précis où la saturation est arrivée.

Observons, en passant, que l'addition du tournesol permet de juger si une eau contient un excès notable d'acide carbonique libre. Les bicarbonates alcalins ont une réaction alcaline; si donc le tournesol, au lieu de rester bleu, prend une teinte vineuse plus ou moins vive, comme cela a lieu habituellement, c'est que l'eau contient de l'acide carbonique libre.

Il s'agit maintenant de chercher la quantité de liqueur normale que ces 10 cent. cubes d'eau peuvent saturer. Pour cela, la liqueur acide est introduite dans une burette graduée. On a dû, pour des essais aussi délicats, chercher une burette qui permît de mesurer des quantités très-minimes de liquide. Celle que M. Glénard emploie est une burette de Mohr; c'est un tube d'un calibre de 5 à 6 mill. évasé à sa partie supérieure en entonnoir pour faciliter l'introduction de l'acide; elle jauge 10 cent. cubes qui sont divisés en 200; chaque degré est donc 1/2 10e de cent. cube, cette disposition permet de mesurer une goutte de liquide.

1. Glénard, *De l'hydrocalimétrie ou méthode nouvelle d'analyse des eaux minérales dites bicarbonatées.* Lyon, 1871.

La burette est remplie jusqu'au 0°, puis, goutte à goutte, on fait tomber la liqueur acide dans le liquide du matras. De temps en temps on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique qui communique au liquide une teinte vineuse; tant que l'acide sulfurique n'est pas en excès le liquide redevient bleu. Il arrive un moment où il prend une teinte pelure d'oignon qui persiste après l'ébullition, à ce moment l'opération est terminée, il n'y a plus qu'à noter la quantité de liqueur acide consommée pour obtenir la saturation; l'inspection de la burette la fait immédiatement connaître.

Supposons que les 200° ou les 10 c.c de la burette aient été employés; puisque la quantité d'eau essayée était de 10 c.c. on en conclura que les deux liquides se saturent volume à volume, que, par conséquent, un litre d'eau minérale contient juste la quantité de matière alcaline équivalente aux 6gr,533 d'acide sulfurique contenus dans un litre de liqueur normale, et qui représentent 10gr bicarbonate de soude. Le titre de l'eau sera donc 10.

Si, au contraire, 100c ou 5 c.c seulement ont été consommés, cela voudra dire qu'un litre d'eau ne contient que la moitié de la quantité d'alcali nécessaire pour saturer un litre de liqueur normale, soit 5gr au lieu de 10. Le titre sera donc 5 au lieu de 10. Ainsi, 200° indiquent 10gr bicarbonate de soude, 100° indiquent 5gr; ces deux chiffres 10 et 5 sont le 1/2 dixième de 200 et de 100; d'où l'on voit que le titre d'une eau est égal au 1/2 dixième du nombre de degrés de liqueur acide consommée.

Soit, par exemple, une eau qui emploie 95 divisions; pour avoir son titre, on divisera 95 par 10, ce qui donnera 9,5 et ce dernier chiffre par 2, ce qui donnera 4, 75.

M. Glénard fait encore remarquer que la liqueur normale n'a pas toujours la composition voulue, parce que l'acide sulfurique monohydraté contient encore une petite quantité d'eau en excès même lorsqu'il a été boulli. Il est donc important de s'assurer à l'avance du titre vrai de ce liquide; pour cela on fait dissoudre dans un décilitre d'eau distillée 0gr,706 de carbonate neutre de soude pur et bien sec, et 10 cent. cubes doivent saturer exactement 10 cent. cubes de liqueur normale.

Ce mode analytique, de même que la sulfhydrométrie et l'hydrotimétrie, n'indique pas la proportion réelle de chacun

des bicarbonates alcalins ou terreux contenus dans une eau minérale, malgré cela nous le considérons comme très-important pour déterminer rapidement la quantité de bicarbonates contenue dans les sources d'un même groupe, telles que celles de Vichy et de Vals.

# CHAPITRE X

## SÉPARATION ET DOSAGE DU CHLORE

Le chlore ou l'acide chlorhydrique est l'un des corps que l'on arrive à reconnaître le plus facilement et à doser avec le plus d'exactitude. C'est qu'en effet le nitrate d'argent versé dans une eau préalablement acidulée par l'acide nitrique produit toujours du chlorure d'argent, dont l'insolubilité est à peu près nulle.

La quantité d'eau nécessaire pour ce genre de détermination est très-variable.

Un litre d'eau douce donnant de 4 à 20 centigrammes de chlorure d'argent, on comprend que ce volume de liquide est suffisant pour obtenir un résultat concluant. Mais pour les eaux atmosphériques, il est indispensable d'opérer avec 3 ou 4 litres au moins, qu'on fait réduire jusqu'à 100 centimètres cubes environ; le précipité de chlorure d'argent devient alors appréciable à la balance.

L'analyse qualitative est, pour les eaux minérales, le seul guide pour le volume à employer.

Quant aux eaux des mers, toujours très-chargées de chlorures, 15 à 20 grammes donnent un dépôt très-abondant de chlorure d'argent mélangé de bromure de ce métal.

Comme toutes les eaux contiennent des sels qui sont précipités, comme les chlorures, par le nitrate d'argent (sulfates, carbonates, phosphates, etc.), on doit préalablement les aciduler à l'aide de l'acide nitrique, puis on y verse le sel d'argent en léger excès. Le dépôt de chlorure d'argent est abandonné à lui-même dans un endroit obscur, et, lorsqu'il est parfaitement réuni, on décante la plus grande partie du liquide clair, et on filtre le reste. Le précipité lavé est placé avec le filtre entre des feuilles de papier joseph jusqu'à ce qu'il soit sec.

On détache avec soin le chlorure d'argent, que l'on met dans un creuset de platine, puis on le chauffe peu à peu jusqu'à ce qu'il ait perdu toute son eau d'interposition [1], tandis que le filtre est brûlé entièrement sur le couvercle du creuset.

Toutes les fois que les eaux ne sont pas chargées d'acide sulfhydrique ou de sulfures le chlorure d'argent est parfaitement blanc. Avec les eaux sulfurées, au contraire, et malgré l'addition de l'acide nitrique, il possède toujours une légère teinte brunâtre. On enlève la petite portion de sulfure d'argent retenu avec opiniâtreté par le chlorure, en lavant le précipité avec de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau et chaud.

Avec l'eau de mer, le précipité contient en outre du bromure d'argent; nous ferons connaître tout à l'heure le moyen de séparer ce dernier.

On a proposé dans ces derniers temps de doser le chlore des eaux minérales par la méthode *des volumes*, et cela, en renversant le procédé chlorométrique de Gay-Lussac. Mais, comme l'a fait observer M. Levol[2], on éprouve la plus grande difficulté à éclaircir les liqueurs par une simple agitation lorsqu'elles renferment le chlorure alcalin en excès, et s'il faut filtrer, on retombe dans les lenteurs inhérentes au mode de dosage par la pesée du chlorure d'argent.

Pour connaître les variations que le sel marin éprouve suivant le lieu où on le prépare, M. Benj. Roux s'est servi d'un procédé chlorométrique aussi exact que simple.

Ce mode d'analyse repose sur ce fait déjà signalé par M. Mohr, que si on verse une solution de nitrate d'argent dans une solution de chlorure alcalin contenant un peu de chromate neutre de potasse, il ne se forme du chromate d'argent que lorsque tout le chlorure a été converti en chlorure d'argent.

Pour cela, M. Roux emploie 1° une dissolution de nitrate d'argent préparée avec 14 gr. 529 de nitrate pur et sec, et la quantité nécessaire d'eau distillée pour obtenir un volume de 1000 cent. cubes ; 2° une solution normale de sel pur et décré-

1. On peut se dispenser de chauffer jusqu'à la fusion le chlorure d'argent, car dans cet état il adhère fortement au vase et on a quelque peine à l'en détacher. Si cela arrivait, on mettrait dans le creuset de la limaille de zinc, de l'eau et de l'acide sulfurique. L'hydrogène naissant réduit assez facilement le chlorure d'argent fondu.

2. *Journal de pharmacie et de chimie*, 1857 ; t. XXXI, p. 109.

pité, obtenue avec 5 grammes de chlorure de sodium et le volume d'eau nécessaire pour 1000 cent. cubes ; 3° une dissolution de 30 grammes de chromate neutre de potasse dans 300 grammes d'eau ; 4° une burette de 50 grammes, au moins, de capacité, semblable à celle des essais alcalimétriques, portant 100 divisions, dont chacune correspond à 0 gr. 50 cent. cubes, de la liqueur d'argent.

Veut-on apprécier la quantité de chlorure de sodium que renferme un échantillon de sel, on en pèse exactement 5 grammes ou 1 gramme que l'on dissout dans de l'eau distillée, de manière à ce que la dissolution occupe le poids de 1000 grammes ou de 200 grammes.

La solution étant opérée, on prend avec une pipette 50 grammes que l'on verse dans un verre à expérience. Cette solution étant colorée par dix à douze gouttes de la liqueur de chromate de potasse, on y verse la solution titrée de nitrate d'argent jusqu'à ce que le précipité formé passe de la teinte jaune clair à la teinte jaune rougeâtre.

Une fois ce résultat obtenu on lit sur les parois de la burette le nombre de divisions employées pour précipiter tout le chlore.

La burette marquant 100 divisions, et chaque division correspondant à 0 gr. 0025 de chlorure de sodium, il est évident que s'il faut 80 divisions de la liqueur d'argent, les 0 gr. 0025 de nitrate d'argent employé répondront à 0 gr. 200 de chlorure de sodium, soit 80 °/°. S'il avait fallu 98 divisions de la solution d'argent, le sel examiné renfermerait 0 gr. 245 de chlorure de sodium et serait au titre de 98 1 °/° de chlorure.

On peut ainsi, affirme M. Roux, déterminer très-rapidement et à 1 °/° près la richesse en chlorure de sodium du sel marin.

## CHAPITRE XI

### RECHERCHE ET DOSAGE DU BROME

Avant de faire connaître le procédé qui nous paraît le plus rationnel, et en même temps le plus exact, pour séparer et, au besoin, pour doser le brome contenu dans une eau quelconque, nous allons rappeler succinctement les principaux travaux qui

ont été entrepris à cet égard, en commençant par celui qui a servi à M. Balard pour découvrir le brome.

Lorsqu'on traite une lessive de cendres de fucus par de l'eau de chlore et de l'eau d'amidon, on observe une zone bleue produite par l'iodure d'amidon, tandis qu'en dessus il s'en forme une autre d'un jaune prononcé. Celle-ci consiste en brome qui a été déplacé par le chlore. Si on ajoute au mélange une certaine quantité d'éther, ce dernier se colore fortement en jaune, en se chargeant seulement de brome libre. On arrive ainsi à dissoudre tout le métalloïde qui, avant le traitement par le chlore, était en combinaison avec les alcalis fixes.

Le mode opératoire indiqué par M. Balard est à peu près le seul qui ait servi depuis à isoler le brome des eaux. Nous devons cependant citer encore les suivants.

Dix ans après la découverte de M. Balard, M. Piria [1] a conseillé un nouveau procédé, basé sur la différence de solubilité du bromure et du chlorure de baryum dans l'alcool absolu. Ce véhicule dissout facilement le bromure de baryum et il n'exerce aucune action sur le chlorure de la même base. L'eau est évaporée jusqu'à siccité, puis le résidu est mis en digestion avec de l'alcool à 35° C, qui ne dissout que les chlorures et les bromures alcalins. La solution alcoolique est évaporée à siccité, et le résidu, parfaitement pulvérisé, est placé dans un matras luté, auquel est adapté un tube en S et un tube recourbé plongeant dans une solution aqueuse de baryte. On verse de l'acide sulfurique par le tube en S, et on élève graduellemennt la température. Il se dégage des acides bromhydrique et chlorhydrique qui se rendent dans l'eau de baryte, où ils forment du chlorure et du bromure de baryum. L'excès de baryte caustique est séparé à l'aide d'un courant d'acide carbonique, et lorsqu'on a isolé le précipité de carbonate de baryte par le filtre, on concentre la liqueur à siccité. Le résidu, formé de chlorure et de bromure de baryum, est placé dans un flacon bouché à l'émeri avec de l'alcool absolu, qui s'empare seulement du bromure de baryum. Ce sel, redissous dans l'eau et décomposé par le nitrate d'argent, donne du bromure d'argent, dont on détermine le poids, partant celui du brome.

1. *Répertoire de chimie et de physique*, de MM. Martin et Gautier de Claubry, t. I, p. 135.

Comme M. Balard, Dupasquier s'est servi, pour déplacer le brome, de l'eau chlorée; mais il a fait observer qu'il est important de n'ajouter le réactif qu'en quantité strictement nécessaire, afin d'éviter la formation du chlorure de brome, puis de détruire les sulfures alcalins qui peuvent se trouver dans le résidu salin. Pour ce dernier cas, il emploie une solution de sulfate de zinc, qui donne lieu à du sulfure de zinc insoluble ; les sulfures alcalins ayant seuls la propriété de s'opposer à la manifestation du phénomène de coloration que le brome mis à nu présente avec l'éther.

A partir de ce moment, plusieurs chimistes se sont livrés à un grand nombre de recherches, ayant toutes pour but de déterminer rigoureusement la quantité de brome mélangé avec le chlore dans les eaux. Ainsi, M. Heine détermine approximativement la quantité de ce métalloïde contenue dans les eaux salines, en le déplaçant par une addition progressive d'eau chlorée et en l'évaluant par l'intensité de la coloration qu'il communique à un volume déterminé d'éther.

H. Rose a indiqué, le premier, que lorsqu'on faisait passer un courant de chlore sur un mélange de chlorure et de bromure d'argent fondus et maintenu ainsi pendant l'opération, on déplaçait tout le brome, et son équivalent d'argent était converti en chlorure. Pour cela, le mélange des deux sels, recueilli le mieux possible, est desséché, fondu et exactement pesé, puis placé dans un tube à boule, que l'on relie à un appareil dégageant du chlore pur et sec pendant tout le temps de la réaction. On chauffe le tube à boule à l'aide d'une lampe à esprit de vin, et lorsqu'on juge que tout le brome a été entraîné par l'excès du chlore, le chlorure d'argent est enlevé du tube et pesé de nouveau. La différence résultant des poids atomiques du chlore et du brome indique la proportion de ce dernier. Pour cela, on multiplie la diminution (l'équivalent du brome étant plus élevé que celui du chlore) par le coefficient 1,7947, qui représente l'équivalent du brome divisé par la différence des équivalents du brome et du chlore.

Le procédé de H. Rose, sur lequel nous reviendrons encore, a été l'objet de quelques critiques de la part d'expérimentateurs qui, tout en convenant de la justesse de la réaction annoncée, ont vu qu'il n'était pas à l'abri d'une grande chance

d'erreur, puisque 1/4 de milligramme en plus ou en moins représentait une différence de 50 pour 100 : en outre, M. Fehling démontra plus tard que ce procédé, excellent lorsqu'on opérait avec une certaine quantité d'un bromure alcalin, n'était pas assez sûr pour le brome existant dans les eaux minérales, c'est-à-dire en minime proportion.

M. Fehling préfère les deux moyens suivants, dont l'un n'est autre que celui de M. Heine, mais modifié comme nous allons le voir.

1° On commence par préparer dix liqueurs d'épreuve contenant depuis 0,002, jusqu'à 0,020 de bromure de potassium, dissous dans 60 grammes d'eau. Les solutions sont placées dans des tubes longs, avec un volume égal d'éther. On y ajoute ensuite avec précaution de l'eau de chlore, jusqu'à ce que la teinte de la liqueur d'épreuve soit à son maximum d'intensité. On obtient donc ainsi une échelle de nuances d'une intensité progressive.

D'une autre part, le résidu salin de l'eau à essayer est traité par l'eau et le liquide est étendu, jusqu'à ce qu'il représente 60 grammes; on y ajoute un égal volume d'éther, et de l'eau de chlore. En comparant la teinte de l'éther bromé avec les liqueurs d'épreuve, on arrive à apprécier d'une manière, sinon très-exacte, du moins très-approximative, la proportion du bromure de l'eau minérale.

Disons tout de suite que le sulfure de carbone est préférable à l'éther ou au chloroforme pour dissoudre le brome mis en liberté par le chlore : ainsi, suivant M. Fresenius, une dissolution ne contenant qu'un trente millième de brome à l'état de bromure de potassium, traitée par l'eau de chlore, ne communique pas la moindre coloration à l'éther ou au chloroforme, tandis que le sulfure de carbone en reçoit une teinte jaune parfaitement visible.

Mais si le bromure est accompagné d'un iodure, il faut, au préalable, éliminer l'iode en ajoutant un peu d'acide hyponitrique et une goutte de sulfure de carbone qui s'empare de l'iode déplacé; ce n'est qu'alors qu'on peut procéder à la séparation du brome.

2° H. Rose avait avancé que, lorsqu'on traite une eau minérale bromurée et acidulée au moyen de l'acide nitrique par une

quantité insuffisante de nitrate d'argent pour précipiter tout le brome et le chlore, les premières portions du dépôt renfermaient tout le chlore; et si, après avoir séparé le chlorure d'argent, on ajoutait une nouvelle quantité de nitrate d'argent, on produisait du bromure d'argent : d'après M. Fehling, on obtiendrait un résultat tout opposé. Ce chimiste conseille donc d'opérer ainsi : on verse par fraction le nitrate d'argent dans le liquide renfermant le bromure et les chlorures alcalins; on recueille le premier précipité, formé de beaucoup de bromure et d'une petite quantité de chlorure d'argent. Ce mélange est recueilli, lavé, desséché et fondu; après en avoir pris le poids, on l'introduit dans un tube à boule que l'on adapte à un appareil dégageant du chlore pur et sec. On déplace par ce moyen tout le brome, comme nous venons de le dire.

Au lieu d'eau de chlore pour déplacer le brome et en constater seulement la présence, M. Alvaro Reynoso se sert d'eau oxygénée. On place dans un tube fermé par un bout, un morceau de bioxyde de baryum, de l'eau distillée, de l'acide chlorhydrique et enfin un peu d'éther. Dès que l'oxygène commence à paraître, on ajoute le résidu de l'eau dans lequel on suppose l'existence d'un bromure. En agitant le tube, le brome mis à nu se dissout dans l'éther, auquel il communique une teinte rouge plus ou moins prononcée. Ordinairement, cette opération s'exécute en même temps que la recherche de l'iode : pour cela, on ajoute de l'empois d'amidon. La présence de l'iodure d'amidon ne s'oppose en rien au phénomène de la coloration de l'éther par le brome.

M. O. Henry a encore publié deux procédés, à l'aide desquels on parviendrait à reconnaître puis à doser le brome contenu à côté du chlore dans les eaux. Voici d'abord le premier, exécuté en commun avec M. Boutron, dans leurs analyses de l'eau de la mer Morte.

Dans 40 grammes d'eau de mer, ces chimistes ont versé un excès de nitrate d'argent, fortement acide. Le précipité mixte de chlorure et de bromure d'argent parfaitement lavé a été placé dans une capsule de porcelaine avec du zinc en excès et de l'acide sulfurique étendu. Ils ont eu pour but de dégager le chlore et le brome de leurs combinaisons avec l'argent, et de

les convertir en chlorure et en bromure de zinc solubles. Le liquide a été concentré à une douce chaleur, puis introduit dans une éprouvette étroite, avec de l'éther sulfurique : en ajoutant de l'eau chlorée à l'aide d'une pipette, M. O. Henry et Boutron ont vu le véhicule éthérique prendre une teinte jaune clair, indice certain de la présence du brome. Cette opération peut également se faire avec le résidu des eaux minérales dans lesquelles on a intérêt à rechercher l'iode, mais alors on ajoute avec l'éther un peu d'empois d'amidon, afin de fixer l'iode à l'état d'iodure bleu d'amidon.

M. O. Henri a appliqué encore ce procédé au dosage de l'iode et du brome. Pour ce dernier, il conseille de prendre l'éther bromé et de l'agiter avec une solution acide de nitrate d'argent : il se produit du bromure d'argent qu'on recueille, lave, sèche et pèse.

M. Usiglio a donné un procédé qui a beaucoup de ressemblance avec celui de MM. O. Henry et Boutron. Le chlore et le brome précipités en totalité par le nitrate d'argent acidulé, sont recueillis à l'état de chlorure et de bromure qu'on sèche parfaitement sans les fondre. On en détermine le poids et on les réduit à l'aide du zinc et de l'acide sulfurique faible. L'argent métallique obtenu ainsi est de nouveau dissous dans l'acide nitrique, et converti en chlorure d'argent par l'acide chlorhydrique. Ce sel est séché, puis pesé comme précédemment. Comme l'équivalent du brome est plus élevé que celui du chlore, il en résulte une diminution de poids qui représente, d'après le calcul que nous avons fait connaître plus haut, le brome primitivement combiné. Il est bon d'ajouter que le succès de cette opération réside dans la réduction complète du chlorure et du bromure d'argent. Pour arriver à ce but, on laisse le zinc et l'acide sulfurique en contact pendant plusieurs jours avec les sels : on agite sans cesse et on y verse de l'acide sulfurique de temps à autre.

La recherche du brome peut encore s'effectuer par le procédé que M. Grange a signalé et qui est basé sur ce que l'acide hyponitrique isole l'iode des iodures, sans attaquer les bromures. Après qu'on a mis l'iode en liberté par l'acide hyponitrique et qu'on l'a dissous à l'aide du chloroforme, on reprend le liquide acide par de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique.

Le brome qui se sépare est absorbé par une nouvelle quantité de chloroforme. M. Grange reprend cette solution bromée par le nitrate d'argent et le bromure d'argent est lavé, séché et pesé.

Nous décrirons au sujet de l'iode, le mode que MM. O. Henry fils et Humbert emploient pour reconnaître le brome à l'aide du bromure de cyanogène.

M. Mitscherlick a encore pensé que l'on pouvait découvrir la plus légère trace de brome par l'analyse spectrale, mais cette expérience demande une très-grande habitude, car la bande produite par le brome n'est pas toujours d'une netteté parfaite et peut être mal interprétée.

En résumé, le moyen de reconnaître et de doser le brome dans les eaux minérales, dites bromurées, parmi lesquelles se range l'eau de mer, ne présente pas de grandes difficultés; mais il en est autrement des eaux douces et des eaux minérales ordinaires. Dans celles-ci, nous croyons que l'analyse qualitative seule du métalloïde est praticable, et c'est toujours en précipitant les eaux par le nitrate acide d'argent, déplaçant le brome par le chlore et le dissolvant par le sulfure de carbone, que l'on arrive à un résultat satisfaisant. En admettant, ce qui nous paraît loin d'être démontré d'une manière évidente, que toutes les eaux douces, de quelque nature qu'elles soient, contiennent du brome, on ne pourra entrevoir ce métalloïde qu'en précipitant un très-grand nombre de litres d'eau.

## CHAPITRE XII

### RECHERCHE ET DOSAGE DE L'IODE

L'intérêt qui s'attache, au point de vue médical, à la présence de l'iode dans les eaux, principalement minérales, a fait entreprendre depuis une trentaine d'années un grand nombre d'expériences soit pour décéler, soit pour déterminer la proportion de ce métalloïde.

Malgré tant de travaux, exécutés le plus souvent par les chimistes les plus habiles, beaucoup de points très-importants sont encore à élucider; aussi les annales de la science ont-elles

enregistré des opinions très-différentes sur les résultats obtenus ; et cependant il existe peu de substances qui offrent à l'analyse des réactions aussi nettes, et surtout aussi sensibles que l'iode. Néanmoins cette recherche, si simple lorsque le métalloïde est combiné avec un alcali et que l'iodure est pur, présente des difficultés de plus d'un genre dès que le sel est mélangé avec d'autres substances minérales ou organiques, et qu'il se rencontre à dose infinitésimale, comme dans un grand nombre d'eaux de sources, de rivières et d'eaux minérales.

Nous ne parlons ici, bien entendu, que de l'analyse qualitative ; mais lorsqu'on cherche à déterminer la proportion d'iode contenue dans un volume d'eau quelconque, on se trouve en présence de difficultés encore plus grandes, difficultés que jusqu'à ce jour on n'est pas arrivé à surmonter. Afin de bien comprendre l'importance des divers procédés consignés dans les ouvrages spéciaux pour la recherche et le dosage de l'iode dans les eaux, il est avant tout indispensable de faire connaître le mode le plus généralement usité dans ce genre d'analyse.

Dans les eaux douces, comme dans les eaux minérales, on admet le plus souvent que l'iode est uni au sodium ; mais comme l'iodure de sodium est assez facilement décomposable, soit pendant la concentration du liquide qui le contient, soit par suite du dégagement de l'acide carbonique libre et en partie combiné, on prend le soin d'ajouter dans le liquide 1 ou 2 grammes de potasse caustique purifiée par l'alcool, et reconnue à l'avance exempte d'iode et de brome.

L'eau alcalisée est donc évaporée jusqu'à siccité, à une température autant que possible au-dessous de 100°. Le résidu, composé d'iodure, de carbonates neutres, de sulfates, de phosphates, etc., alcalins et terreux, de silice, de matière organique, d'oxyde de fer, etc., est complétement desséché à l'étuve, réduit en poudre fine, et mis dans un ballon avec de l'alcool à 80° C. Le mélange est chauffé pendant quelques instants au bain-marie, et on le jette sur un filtre lavé préalablement avec l'acide chlorhydrique pur et étendu. La partie insoluble est reprise une seconde fois par l'alcool concentré, et le liquide réuni au précédent. On réitère une troisième fois cette opération, et

les trois solutions alcooliques sont évaporées au bain-marie jusqu'à siccité. Le dépôt renferme tout l'iodure de potassium avec quelques autres sels ; on le dissout dans une très-petite quantité d'eau, on filtre la solution si elle n'est pas très-limpide, et on y ajoute un peu d'empois d'amidon. Après avoir versé la liqueur dans un tube fermé à une de ses extrémités, on trempe une baguette de verre dans un mélange fait à parties égales d'acide nitrique et d'acide sulfurique pur étendus de leur volume d'eau, et on la plonge dans la liqueur iodée, ou bien on fait tomber les acides goutte à goutte. La première portion d'iode mis à nu ne tarde pas à colorer l'amidon en bleu, en violet ou en rose, suivant la richesse de l'eau en iodure ; on ajoute une nouvelle quantité d'acides minéraux jusqu'à ce que la coloration soit à son maximum d'intensité. Celle-ci n'est stable qu'à la condition de ne verser les acides qu'en quantité strictement nécessaire pour décomposer l'iodure de potassium. Dans le contraire, l'iodure d'amidon se détruit et la liqueur se décolore.

La réaction si caractéristique de l'iode sur l'amidon est généralement considérée comme la meilleure, toutes les fois qu'il s'agit de découvrir des traces de ce métalloïde dans un liquide quelconque; mais pour cela il est important qu'il soit dégagé de ses combinaisons salines. Le chlore, les acides nitrique, hyponitrique et sulfurique, le brome, l'eau oxygénée, ont été proposés tour à tour; et, d'après quelques analystes, il ne serait pas indifférent de prendre l'un ou l'autre de ces agents.

D'autre part, on a reconnu que beaucoup de matières organiques possédaient la propriété d'empêcher la réaction caractéristique de l'iode sur l'amidon ou de la faire disparaître rapidement; aussi est-on obligé, dans certaines circonstances, d'ajouter une petite quantité de potasse caustique au résidu de l'eau et de chauffer le mélange jusqu'au rouge.

Enfin, suivant M. Béchamp, l'amidon qui contient des matières albuminoïdes peut masquer la réaction de l'iode et voici le moyen qu'il indique pour rendre l'amidon aussi sensible que possible [1].

On traite l'empois de fécule la plus pure par $\frac{1}{40}$ de son poids

1. *Moniteur scientifique du Dr Quesneville*, t. IV, p. 99.

d'une dissolution saturée de potasse caustique, et l'on maintient le mélange en ébullition constante jusqu'à ce que l'empois se soit complétement liquéfié. La liqueur est alors étendue d'un peu d'eau et sursaturée par l'acide acétique. La solution étant franchement acide, on y verse de l'alcool qui précipite la fécule à l'état d'un magma volumineux qu'on lave complétement avec de l'alcool à 60° C. et avec de l'alcool de même concentration acidulée d'acide sulfurique, et enfin avec de l'alcool pur du même degré. C'est de la fécule ainsi préparée et desséchée qu'on se sert pour faire la solution en la délayant dans l'eau chaude. D'après M. Béchamp, cette solution se colore toujours en bleu pur et non violacé par les plus petites quantités d'iode.

Mais, en général, la couleur de l'iodure d'amidon varie avec la proportion de l'iode. Avec 1/1000 d'iode l'amidon se colore en beau bleu foncé; avec 1/40000 la teinte est bleu violette; avec 1/500000 on obtient encore une coloration rose appréciable, mais seulement au bout de quelques instants.

Nous allons maintenant décrire les différents procédés indiqués par les auteurs pour la recherche de l'iode dans les eaux.

L'acide sulfurique a été le premier agent chimique employé pour isoler l'iode des iodures, et pour permettre à l'amidon de se combiner avec le métalloïde; puis est venu le chlore en dissolution dans l'eau. Mais, comme l'a très-bien observé M. Bonjean, l'eau chlorée, lorsqu'elle est ajoutée en léger excès, forme du chlorure d'iode, qui est sans action sur la fécule : aussi lui préfère-t-il l'acide nitrique, qui, d'après des essais comparatifs, peut déceler 1/400000 d'iode; avec le chlore on ne peut aller au delà de 1/200000.

Malgré les remarques si judicieuses de M. Bonjean, confirmées depuis par M. Casaseca et par d'autres auteurs, quelques chimistes ont persévéré dans l'emploi du chlore pour la recherche de l'iode : mais au lieu de faire réagir directement l'eau chlorée sur la solution iodurée, ils conseillent de tenir à une certaine distance d'un flacon contenant ce réactif la capsule ou le tube dans laquelle est placée la solution à essayer, mélangée d'eau d'amidon. Il est certain que par ce moyen on règle plus aisément l'introduction du chlore.

M. Alvaro Reynoso se sert du bioxyde de baryum, qui, au contact de l'acide chlorhydrique, produit de l'eau oxygénée. Pour cela, il place dans un tube fermé à l'une de ses extrémités un morceau de bioxyde de baryum, et un peu d'eau distillée. Lorsque la déflagration est achevée, on y verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique et un peu d'empois d'amidon. Le tube est plongé dans l'eau froide, afin de ramener le mélange à la température ordinaire, et lorsque l'oxygène commence à se dégager, on y ajoute la solution dans laquelle on veut constater la présence de l'iode; on voit immédiatement apparaître une coloration violette si la quantité d'iode est peu considérable, et bleu foncé si la proportion est plus grande.

La précipitation de traces minimes d'iode par le chlorure de palladium, annoncée pour la première fois par M. Lassaigne, a fourni à M. O. Henry l'idée de se servir de cette réaction pour la recherche et le dosage de ce métalloïde dans les eaux minérales. On verse dans l'eau à essayer une solution de chlorure de palladium, jusqu'à cessation de précipité. L'iodure de palladium qui a pris naissance est brun noirâtre, floconneux, complétement insoluble dans l'eau et l'acide chlorhydrique étendu, et soluble dans l'ammoniaque. On le jette sur un filtre, on le lave à l'eau tiède, on le sèche à la température de 50 à 70°, et enfin on le décompose au rouge. Il reste du palladium métallique, que l'on pèse afin de connaître le poids de l'iode qui s'est volatilisé. Ce procédé, d'une exécution facile et d'une très-grande exactitude lorsqu'il s'agit de doser l'iode d'un iodure soluble et pur, ne peut être appliqué à l'analyse des eaux que sous le rapport qualitatif, et encore convient-il de s'assurer par la suite si le précipité est bien constitué par de l'iodure de palladium. C'est que le sel palladique précipite, outre de l'iode, de la matière organique et du soufre à l'état de sulfure de palladium, qui viennent influencer le résultat. Pour tourner la difficulté, M. O. Henry conseille de dissoudre le dépôt dans l'ammoniaque, de neutraliser la solution et d'y faire réagir l'amidon et l'eau de chlore ou l'acide nitrique.

D'après M. O. Henry, on arrive facilement à reconnaître et à doser l'iode par le moyen suivant.

L'eau à essayer est évaporée aux trois quarts avec une petite

quantité de potasse caustique à l'alcool et reconnue à l'avance exempte d'iode. On verse dans le résidu, séparé du dépôt qui s'est formé, une solution acide et en excès de nitrate d'argent : on précipite à la fois de l'iodure, du bromure et du chlorure d'argent. Ces sels parfaitement lavés sont introduits dans un vase avec de l'eau distillée, du zinc en excès et de l'acide sulfurique; de l'hydrogène se dégage, de l'argent métallique se précipite, et dans la liqueur on ne retrouve plus que de l'iodure, du bromure et du chlorure de zinc. La solution filtrée est évaporée à une douce chaleur et placée dans un tube étroit, puis on y ajoute de l'empois d'amidon et de l'eau de chlore, ou bien encore de l'acide chlorhydrique que l'on a mis en digestion avec du chlorate de potasse, afin de produire du chlore et de l'acide hypochloreux. L'iode déplacé se combine à l'amidon et colore celui-ci en beau bleu. Si, comme nous l'avons déjà dit, on veut rechercher en même temps le brome, on ajoute avec l'empois d'amidon un peu d'éther, qui ne tarde pas à se colorer en jaune et vient occuper la partie supérieure du mélange.

M. Pasquale de la Cava a décrit un procédé qui, sauf celui de MM. O. Henry fils et Humbert, dont nous parlerons tout à l'heure, diffère beaucoup de tous ceux indiqués jusqu'à ce jour. Au lieu de la voie humide, ce chimiste se sert de la voie sèche : pour cela, il mélange la substance dans laquelle on soupçonne la présence de l'iode avec un peu de chaux délitée à l'air. La matière, complétement privée d'humidité, est broyée avec un peu de bichlorure de mercure, puis placée dans un tube fermé à une extrémité et qu'on étire en pointe mince un peu au-dessus de la poudre. On chauffe jusqu'à l'incandescence, et l'on voit du biodure de mercure se sublimer d'abord avec une teinte jaune, ensuite rouge. Comme le résidu des eaux minérales est le plus souvent chargé de sels déliquescents (chlorure de calcium), M. Pasquale de la Cava commence par séparer la chaux à l'aide du carbonate de soude ou de potasse.

Dans le but d'isoler et de doser l'iode, M. Rabourdin a décrit un procédé très-sensible.

Si, dans un résidu d'eau minérale épuisé par l'alcool et repris par l'eau, on met un peu d'acide nitrique et d'acide sulfurique, et 1 ou 2 grammes de chloroforme, on isole tout l'iode,

qui vient se dissoudre dans le chloroforme. D'une autre part, on fait une échelle chromatique de liqueurs chloroformiques contenant des quantités déterminées d'iode, et on compare la liqueur d'essai avec les liqueurs d'épreuve. D'après la nuance de la première comparée à celle de la seconde, on arrive à reconnaître la proportion d'iode. Mais, ainsi que l'a fait observer M. Grange, les acides minéraux déplacent également le brome, qui se dissout dans le chloroforme; or, on sait que beaucoup d'eaux minérales contiennent du brome avec de l'iode. La teinte rouge que le premier de ces métalloïdes communique au chloroforme vient donc troubler le résultat attendu.

M. Grange n'exclut pas l'emploi du chloroforme pour séparer l'iode, mais au lieu d'acides nitrique et sulfurique il se sert d'acide hyponitrique. Pour cela, il décompose le liquide supposé renfermer de l'iode par l'acide chlorhydrique et le nitrite de potasse. L'acide hyponitrique qui en résulte décompose seulement l'iodure alcalin et ne touche pas au bromure et aux chlorures : le chloroforme n'est donc coloré que par l'iode. Voulant aller encore plus loin, M. Grange a cherché à doser l'iode dissous dans le chloroforme. Il enlève la solution à l'aide d'une pipette, et il la verse dans du chlorure de palladium. L'iodure de palladium est recueilli, lavé et enfin chauffé au rouge, afin d'éliminer l'iode et de peser le palladium métallique.

M. Grange donne encore les moyens suivants pour doser l'iode dissous dans le chloroforme. Le premier consiste à substituer le nitrate d'argent au chlorure de palladium. Du poids de l'iodure d'argent obtenu on conclut au poids de l'iode. Le second, moins exact, est basé sur la quantité de potasse caustique nécessaire pour décolorer la solution de chloroforme colorée par l'iode. On prépare une liqueur alcaline avec $0^{gr},1$ de potasse caustique dissoute dans 1 kilogramme d'eau distillée. Le nombre de divisions de la liqueur normale employée représente la quantité d'iode nécessaire pour former de l'iodure de potassium avec de l'iodate de potasse. Comme on sait à l'avance le volume de la solution normale qu'il faut pour décolorer un poids connu d'iode, on arrive à connaître la quantité d'iode sur laquelle on a expérimenté. Comme contre-épreuve, M. Grange conseille d'évaporer la solution d'iodure de potassium et d'io-

date de potasse, de la faire évaporer, rougir, et de redissoudre le résidu dans une petite quantité d'eau. En faisant réagir l'acide hyponitrique et l'eau d'amidon, on obtient de l'iodure d'amidon.

Le procédé de M. Owerbech n'est qu'une légère modification de celui de M. Grange. A la place du nitrite de potasse et de l'acide chlorhydrique pour produire l'acide hyponitrique, M. Owerbech emploie cet acide formé avec l'acide nitrique, le sucre ou l'amidon. Les vapeurs nitriques qui se dégagent sont reçues dans un tube long et étroit contenant l'eau d'amidon et le liquide iodé. Dès que le gaz arrive à la surface du mélange, l'amidon prend une coloration bleue, indice certain de la présence de l'iode. Ce procédé, comme celui de M. Grange, a pour principal avantage de mettre l'iode en liberté sans décomposer les chlorures ni le bromure mélangés dans l'origine avec l'iodure.

M. Moride a trouvé dans la benzine un dissolvant préférable au chloroforme, en ce que ce liquide dissout seulement l'iode, tandis que le chlore et le brome restent dans le liquide aqueux qui occupe la partie inférieure du tube. M. Moride donne le conseil d'enlever avec une pipette la benzine colorée par l'iode, et de la mettre avec une solution de nitrate d'argent, qui produit de l'iodure d'argent dont on détermine le poids, ou bien encore avec du mercure. En agitant la benzine avec ce dernier métal il se produit de l'iodure de mercure, et comme on a pris exactement son poids avant l'opération, on le repèse après; l'augmentation représente le poids de l'iode combiné : ajoutons encore que M. Moride déplace l'iode de la solution par l'acide hyponitrique.

M. de Luca a mis à profit la propriété que possède le brome de déplacer l'iode de toutes ses combinaisons solubles ; voici comment il opère : on introduit dans un tube fermé à l'une de ses extrémités le liquide supposé contenir de l'iode; on y verse quelques gouttes de chloroforme ou de sulfure de carbone et une solution aqueuse très-étendue de brome. Le mélange est agité vivement et à plusieurs reprises, et laissé en repos. Tout l'iode vient se dissoudre dans le chloroforme ou dans le sulfure de carbone, et il lui communique une teinte qui varie du rouge au violet, et même au rose si la proportion du métalloïde est très-peu considérable.

Le procédé de M. de Luca n'a pas reçu, que nous sachions, une application très-grande; c'est qu'il est très-difficile de trouver du brome qui ne contienne pas au moins des traces d'iode. Cependant M. Casaseca le regarde comme préférable à l'amidon employé conjointement avec l'acide nitrique, mais seulement lorsqu'il s'agit d'un essai qualitatif. Ce dernier chimiste a pu ainsi découvrir 1/400000 d'iodure de potassium. Nous ne parlerons pas du mode de dosage basé sur la quantité d'eau bromée nécessaire pour décompossr l'iodure de potassium; M. Casaseca, qui a eu l'occasion de le mettre en pratique pour la recherche de l'iode dans le tabac, n'en a pas obtenu des résultats assez satisfaisants pour que nous le décrivions ici avec détail.

Un autre procédé pour reconnaître l'iode dans les eaux minérales a été décrit par MM. Ossian Henry fils et Humbert. Il répose sur les faits suivants [1].

« Lorsqu'on chauffe en présence du cyanure d'argent ou du mercure un iodure soit alcalin, soit argentique, et une petite quantité de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, il se fait immédiatement de l'iode et du cyanogène à l'état naissant, qui se combinent et donnent de belles aiguilles blanches d'iodure de cyanogène volatil, et qui viennent se condenser dans un récipient refroidi placé *ad hoc*. Avec un bromure la réaction est analogue; il se fait un bromure de cyanogène également volatil, dont les aiguilles soyeuses ne tardent pas, par un état isomérique particulier, à se transformer en cubes très-bien déterminés et bien définis. »

Voici maintenant le *modus faciendi* que MM. O. Henry et Humbert indiquent : l'eau minérale est directement précipitée par du nitrate d'argent acide; le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent sont recueillis, lavés et bien desséchés; on les broie avec une petite quantité de cyanure d'argent et on place la poudre dans le milieu d'un tube long et étroit : le mélange est maintenu dans cette position à l'aide de l'amiante ou de la ouate. Le tube est adapté à un appareil dégageant du chlore pur et desséché sur du chlorure de calcium, et on chauffe avec une lampe la partie du tube où se trouvent les sels d'argent.

1. *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, t. III, p. 335.

Si l'eau renfermait de l'iode et du brome, il se forme de l'iodure et du bromure de cyanogène, qui se déposent dans la partie refroidie du tube sous la forme d'un anneau blanc et cristallin. L'opération terminée, on démonte le tube et on le ferme à chacune de ses extrémités par de la cire ou bien à la lampe.

Comme l'iodure et le bromure de cyanogène ont des points de fusion un peu différents, on plonge le tube dans de l'eau chauffée à + 30°. Le bromure de cyanogène, volatil à + 15°, gagne la partie supérieure de l'appareil, tandis que l'iodure, fusible seulement à + 45°, ne change pas de place.

Comme moyen de contrôle, MM. Henry et Humbert reprennent l'iodure et le bromure de cyanogène par de l'eau, du sulfite de soude, une trace d'acide chlorhydrique et de l'empois d'amidon : il se produit de l'acide cyanhydrique, du sulfate de soude et de l'iodure bleu d'amidon. Si on voulait isoler le brome, il suffirait de remplacer l'amidon par de l'éther, qui s'empare de tout le brome mis en liberté pendant la réaction. Ainsi que le font observer ces chimistes, l'iode et le brome se trouvant le plus souvent associés dans les eaux minérales, il convient d'ajouter en même temps de l'amidon et de l'éther; on produit ainsi de l'iodure bleu d'amidon qui se précipite, tandis que le brome se dissout dans l'éther.

Cette opération, que nous pourrions qualifier d'élégante, doit être faite avec beaucoup de soin et surtout avec des réactifs d'une pureté reconnue à l'avance. Le chlore, par exemple, peut contenir du brome fourni par les matières premières (chlorure de sodium) et de l'iode, s'il est produit par le peroxyde de manganèse [1] et l'acide chlorhydrique. Du reste, comme précaution, MM. Henry et Humbert font passer pendant quelque temps du chlore provenant de l'appareil qui doit servir à la réaction, dans du cyanure de mercure ou d'argent mis dans un tube à part. Si, dans le premier moment de l'analyse, il ne se condense pas d'iodure et de bromure de cyanogène, on enlève le tube d'essai et on le remplace par celui qui contient le mélange des sels d'argent obtenus avec l'eau.

Dans un rapport très-intéressant sur l'iode des eaux de

1. M. Chatin est le premier qui a annoncé que le peroxyde de manganèse renfermait de l'iode en proportion notable.

Vichy [1], M. C. Leconte a fait connaître le procédé suivant. L'eau minérale est évaporée presque à siccité et avec tous les soins que recommande ce genre d'analyse. Le résidu, placé dans un flacon, est rempli d'alcool que l'on amène peu à peu à l'ébullition en l'exposant au bain-marie. Après quelques instants de repos, l'alcool est décanté dans une capsule, et on ajoute une seconde et une troisième quantité d'alcool, que l'on fait de nouveau bouillir en présence du dépôt salin. Les liqueurs alcooliques sont concentrées à leur tour au bain-marie, et le résidu est porté au rouge. Lorsqu'il est parfaitement blanc, on le traite une dernière fois par l'alcool chaud, que l'on évapore à siccité, en y ajoutant un peu d'eau pour éviter le grimpage du sel. Le résidu obtenu, légèrement calciné, additionné d'une petite quantité (gros comme un grain de millet) d'empois récemment préparé avec 2 grammes d'amidon et 30 grammes d'eau distillée, est placé dans une petite capsule et séché. Après le refroidissement de la substance, on la touche avec une gouttelette d'acide chlorhydrique pur au dixième, et on obtient la coloration bleue de l'iodure d'amidon.

Comme la teinte bleue est peu stable, M. Leconte peut la faire reparaître à volonté et à plusieurs reprises différentes. Il ajoute à la substance décolorée par l'acide chlorhydrique quelques gouttes d'une solution de carbonate de potasse, évapore la solution, sèche et calcine afin de détruire le charbon et ramener l'iode à l'état d'iodure de potassium : en recommençant les réactions comme ci-dessus on fait apparaître de nouveau l'iodure d'amidon.

Jusqu'à M. Leconte, aucun auteur n'était encore arrivé à isoler l'iode d'une manière évidente. La minime proportion de ce métalloïde combiné avec les alcalis dans les eaux rendait en effet cette opération très-difficile à effectuer. Le procédé mis en pratique par ce chimiste consiste à chauffer le résidu alcoolique préparé comme pour l'essai par l'amidon, dans un courant de gaz chlorhydrique sec et pur. On place le résidu dans un tube de petit diamètre légèrement courbé en U et dont l'extrémité est effilée en longue pointe; on aperçoit alors facilement la vapeur d'iode qui vient se condenser dans les parties

1. Leconte, *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, t. IV, 1857-1858, p. 385.

froides, sous la forme d'un petit anneau très-mobile. Voici du reste le détail de cette intéressante recherche [1].

M. Leconte se sert d'une éprouvette fermée par un bouchon que traverse un tube droit, présentant un assez grand diamètre, et un autre tube à un angle dont l'extrémité inférieure ne dépasse pas la face inférieure du bouchon. On place dans l'éprouvette 20 à 30 grammes d'acide sulfurique pur et préalablement bouilli, mais froid; on fait plonger de quelques millimètres l'extrémité inférieure du tube droit dans l'acide, puis, par son ouverture supérieure, on fait tomber de temps en temps un petit fragment de chlorure de sodium pur et fondu, et l'on ferme cette ouverture avec un bouchon; l'acide chlorhydrique se dégage par le tube à un angle auquel on adapte, à l'aide d'un caoutchouc, le petit tube en U dont il est parlé plus haut; il suffit alors de chauffer l'espace occupé par le résidu de l'eau minérale à l'aide de la lampe, et l'iode se dégage. M. Leconte dit que, pour réussir dans cette expérience, il est de toute nécessité d'employer de l'acide sulfurique aussi concentré que possible, et du chlorure de calcium fondu : la moindre humidité compromet le résultat; aussi le résidu sur lequel on opère ne doit-il renfermer ni carbonate, ni oxyde de potassium.

Nous avons dit précédemment que l'emploi de l'eau de chlore n'était pas toujours un agent très-bon pour mettre l'iode à nu. MM. O. Henry fils et Humbert indiquent, pour éviter la formation du chlorure d'iode, lorsqu'on fait réagir l'eau chlorée et en excès sur le résidu d'une eau minérale, d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique et un petit fragment de zinc. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, la teinte bleue de l'iodure d'amidon, qui n'était que transitoire, devient permanente, même après quarante-huit heures et malgré le grand excès d'hydrogène dégagé.

Comme MM. O. Henry fils et Humbert, M. Bouis s'est livré à quelques expériences tendant à communiquer à l'iodure d'amidon obtenu au moyen de l'eau de chlore une plus grande stabilité. Ce dernier chimiste, tout en reconnaissant l'action puissante de l'hydrogène naissant, a vu cependant que si le dé-

1. Leconte, *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, 1857-1858, t. IV, p. 431.

gagement du gaz hydrogène était trop abondant, il se développait de la chaleur, qui avait pour effet de détruire l'iodure d'amidon récemment formé. Il remplace l'hydrogène naissant par une solution chlorhydrique d'acide arsénieux, qui ne s'oppose nullement à la production de l'iodure d'amidon et qui, de plus, rend ce dernier permanent. C'est ainsi qu'il a pu reconnaître l'iode dans quelques gouttes d'acide nitrique préparé avec du nitrate de soude naturel.

A tous les réactifs indiqués jusqu'à ce jour pour isoler l'iode des eaux, de quelque nature qu'elles soient, M. Bouis préfère le perchlorure de fer, qui décompose les iodures sans toucher aux bromures. Voici, pour cela, comment il opère :

Il met dans l'eau à examiner (1 à 2 litres) plusieurs grammes de perchlorure de fer (un grand excès ne nuit pas), et il distille à la manière ordinaire. Les premières gouttes du liquide qui passe contiennent tout l'iode, qu'il suffit de mettre avec un peu d'amidon pour obtenir la teinte bleue caractéristique.

L'iode est assez souvent associé au brome dans certaines eaux minérales. Voici le procédé que M. Phipson a indiqué pour rechercher ces deux métalloïdes.

On prend un tube fermé par un bout, long de 60 centimètres, dans lequel on verse un peu de la solution dans laquelle on suppose l'existence d'un iodure et d'un bromure, ensuite on l'acidule avec de l'acide chlorhydrique, et on y verse un peu de sulfure de carbone. On y introduit par petites quantités à la fois une solution saturée de chlorure de chaux, et, bouchant le tube avec le doigt, on le fait traverser en tous sens par le sulfure de carbone après chaque addition d'hypochlorite. Le sulfure prend d'abord la couleur violet-pourpre de l'iode, laquelle, sous l'influence d'une quantité graduellement croissante de chlore, devient de plus en plus faible, puis disparaît complétement, et en ce moment, s'il y a du brome en présence, le sulfure prend la couleur orangée due à ce corps. Si, au contraire, il n'y a pas de brome dans la solution, le sulfure de carbone reste incolore.

Cette opération réclame une analyse préliminaire de l'hypochlorite de chaux qui peut être imprégné de brome.

Nous avons fait connaître en commençant le mode opératoire le plus généralement usité pour déceler la présence de l'iode dans une eau minérale, nous n'y reviendrons donc pas; nous

allons seulement indiquer la marche à suivre pour les eaux très-peu minéralisées.

L'évaporation préalable d'une grande quantité d'eau pouvant éliminer de l'iode à l'état d'acide iodhydrique et même d'iodure, nous avons pensé à précipiter l'eau telle qu'elle sourd de ses griffons, 15 à 20 litres par exemple, au moyen d'un excès de nitrate d'argent acidulé par l'acide nitrique. Le dépôt, encore humide, est mis dans un ballon et on y ajoute un excès d'eau de chlore. On abandonne le mélange pendant quelques heures en l'agitant de temps à autre. Le chlore déplace l'iode, avec lequel il forme du chlorure d'iode soluble dans l'eau. La solution, séparée du précipité de chlorure d'argent est additionnée d'un léger excès de potasse caustique très-pure; on l'évapore jusqu'à siccité, puis on calcine le résidu au rouge. On obtient de la sorte une très-petite quantité de matière saline, composée de chlorure et d'iodure de potassium, dont on isole l'iode par le mélange des acides sulfurique et nitrique, et que l'on fixe sur l'amidon. Ce procédé imaginé pour la recherche de l'iode de l'eau de Néris, nous a fourni des résultats très-concluants.

La recherche de l'iode dans les eaux sulfurées nécessite une opération préalable, comme l'a fait remarquer M. O. Henry père.

L'eau, concentrée jusqu'à un demi-litre environ, est additionnée de sulfate de zinc en léger excès. La solution, séparée du précipité, est mêlée avec une petite quantité de potasse caustique pure et évaporée à siccité. Le résidu, traité par l'alcool pur, est concentré, et la liqueur en provenant est évaporée une seconde fois à siccité. On calcine à une température élevée, afin de détruire toute trace de matière organique. Le produit de la calcination est dissous dans une très-petite quantité d'eau d'amidon, puis on y instille, comme nous l'avons dit plus haut, quelques gouttes d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique ; il se développe alors de l'iodure d'amidon, si facile à reconnaître à sa teinte bleue ou violette, suivant la proportion d'iode existant dans l'eau.

Nous avons dit dans le cours de cet ouvrage que les plantes qui croissent dans les eaux possédaient la propriété d'absorber l'iode avec une très-grande rapidité. Comme on peut avoir in-

térêt à rechercher ce métalloïde dans les conferves, on suit le procédé suivant, que nous empruntons à M. Leconte [1] :

On prend 100 grammes de conferves dans un état complet de développement et séchées à l'air; on les incinère après les avoir humectées avec une solution de potasse caustique pure, et surtout reconnue exempte d'iode. Le résidu pulvérulent et brunâtre ainsi obtenu est traité par l'eau distillée, et la liqueur évaporée à sec, le résidu est calciné jusqu'au rouge, et épuisé par l'alcool rectifié. La liqueur alcoolique laisse par évaporation un résidu qui est lui-même calciné. On reprend ce dernier par l'eau, et après y avoir ajouté une petite quantité de solution d'amidon, on acidule la liqueur par quelques gouttes d'acide sulfurique pur : on voit alors apparaître une coloration bleue d'iodure d'amidon.

Nous devons ajouter qu'en suivant exactement ce mode opératoire nous avons remarqué sans peine la présence de l'iode dans les conferves de Néris et de Bourbon-l'Archambault. C'est par un procédé à peu près semblable que M. O. Henry avait reconnu déjà l'iode dans les conferves des eaux de Baréges, de Cauterets, etc.

# CHAPITRE XIII

## RECHERCHE DU FLUOR

Jusqu'à présent le fluor, ou mieux les fluorures, ont été rencontrés en si minime proportion dans les eaux, qu'on s'est seulement préoccupé d'en constater la présence; il est vrai de dire que le dosage de cet élément n'est pas à l'abri de plusieurs difficultés.

Le moyen le plus anciennement connu pour le découvrir consiste à dégager l'acide fluorhydrique au moyen de l'acide sulfurique fumant. Si on place une lame de verre sur un vase de platine ou de plomb contenant la matière dans laquelle il existe un fluorure, on observe que le verre est dépoli. Cette réaction n'étant pas toujours visible dans le premier moment,

1. *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, 1854 t. I, p. 229.

on humecte la partie qui a été exposée au contact des vapeurs, on distingue alors le passage de l'acide fluorhydrique.

Nicklès, qui a consacré dernièrement un temps fort long à la recherche du fluor dans les eaux douces et dans les eaux minérales, a fait la remarque que le procédé précédent n'offrait aucune chance d'exactitude.

Voici d'abord comment ce chimiste prépare la substance destinée ensuite à la recherche du corps qui nous occupe [1].

L'eau est soumise à l'évaporation et traitée par l'acide chlorhydrique *exempt* de fluor : dans le produit de la dissolution, on verse de l'ammoniaque qui neutralise d'abord et détermine ensuite un précipité, s'il y a lieu. Si ce précipité est insignifiant, on peut craindre que le peu de fluorure de calcium qu'il contient ne se perde dans les pores et dans les replis du filtre; pour empêcher cette perte, on ajoute au liquide un peu de carbonate d'ammoniaque qui, par le précipité de carbonate de chaux qu'il occasionne, fournit un véhicule suffisant pour retenir le fluorure de calcium qui a pu se produire.

Nicklès procède ensuite à la découverte du fluor dans le précipité [2].

« On introduit, dit-il, la substance dans un creuset de platine suffisamment spacieux; on ajoute quelques gouttes d'eau et de l'acide sulfurique en petite quantité, afin d'éviter les projections qui se produisent facilement, si la matière contient du chlore ou un carbonate, puis on recouvre d'une plaque de quartz; cette plaque doit être préparée de la manière suivante : après l'avoir enduite de cire sur l'un de ses côtés, on trace sur elle, avec une plume ou une pointe de porc-épic, quelques figures géométriques, ou, en tout cas, des figures régulières, afin que si, plus tard, elles apparaissent, on n'ait pas à craindre que le hasard ait été pour quelque chose dans leur production.

« Lorsque la lame de cristal de roche est appliquée sur le creuset, on a soin de bien la refroidir au moyen d'un morceau de glace ou d'une couche d'eau, qu'il faut souvent renouveler. Quand l'effervescence s'est calmée, on ajoute de nouveau une petite quantité d'acide sulfurique, et ainsi de suite jusqu'à ce

1. *Journal de pharmacie et de chimie*, 1857, t. XXXII, p. 227.
2. *Journal de pharmacie et de chimie*, 1858, t. XXXIV, p. 122.

que la matière soit submergée; en même temps on veille à ce que la couche de cire de la lame de cristal soit tapissée d'une légère rosée provenant de l'humidité de la matière contenue dans le creuset; si cette rosée, qui est destinée à intercepter le gaz fluorhydrique ne se produit pas, c'est un indice que la lame de quartz n'est pas assez refroidie, ou bien encore qu'il n'y a pas assez d'eau en présence. Dans le premier cas, on renouvelle l'eau de réfrigération; dans le second, on injecte dans le creuset au moyen d'une pipette quelques gouttes d'eau distillée.

« Si le creuset est maintenu chaud à 80 ou 100°, et que la lame de quartz soit convenablement refroidie, une opération ne demande pas plus d'une demi-heure, et peut même être terminée au bout d'un quart d'heure. Dans ce cas, sans doute, il faut de la surveillance; si on n'en a pas le temps, l'opération est plus longue, mais elle ne réclamera que peu de soin. On installe le creuset sur un support au-dessous duquel se trouve une lampe à esprit-de-vin à mèche courte; lorsqu'il vient à se refroidir, on allume la lampe et on donne la température nécessaire, après quoi on éteint la flamme pour allumer de nouveau lorsqu'on en a le temps.

« Quand on juge que l'opération est terminée, on retire la lame, on fait fondre la couche de cire qui la recouvre, on essuie bien et on laisse refroidir. Si, en la regardant par transparence, on n'aperçoit pas les figures préalablement tracées, on en ternit la surface en l'exposant à l'haleine; pour peu qu'il y ait eu attaque, les figures qu'on avait tracées sur la couche de cire apparaîtront et persisteront tant que durera la rosée de vapeur produite par la condensation de l'haleine. »

D'après Nicklès, on peut déceler ainsi un quatre-vingt-seize millionième de gramme de fluor.

M. Mène décèle la présence du fluor dans les eaux au moyen de la formation du fluorure de silicium qui, au contact de l'eau, se décompose en acide fluorhydrique et en silice, ainsi qu'on le savait depuis longtemps.

Pour cela, on fait évaporer une cinquantaine de litres d'eau jusqu'à siccité, et le résidu étant bien rassemblé, on l'introduit, avec de l'acide sulfurique pur et concentré, en excès, dans un petit ballon auquel on adopte un tube de verre plongeant dans de l'eau, puis on chauffe; s'il y a du fluor dans le résidu il se

dégage un gaz (fluorure de silicium) qui se décompose par l'eau en produisant de la silice gélatineuse. Ce dernier caractère devient plus évident et plus complet en ajoutant de l'ammoniaque à l'eau où se décompose le gaz.

M. Mène dit qu'il faut opérer sur le résidu de 50 litres d'eau courante telles que celles du Rhône, de la Saône et de la Loire pour obtenir des quantités appréciables de silice.

Nicklès considère le procédé de M. Mène comme très-bon quand on opère sur une certaine quantité de fluorure, mais il le croit moins sensible que celui qu'il a signalé.

Rivot a fait connaître un autre procédé qui fournit un résultat très-satisfaisant.

On fait évaporer jusqu'à siccité 8 à 10 litres d'eau avec quelques grammes de carbonate de potasse qui a pour but d'éviter toute perte pendant l'évaporation.

Le résidu détaché de la capsule est additionné de 1 gramme de silice et de 5 grammes de carbonate de soude, et après en avoir fait un mélange intime dans un mortier d'agate, on le chauffe progressivemeut au rouge dans un creuset de platine.

On traite par l'eau le produit de cette opération et tout le fluor se trouve dans la liqueur alcaline avec divers sels comme les silicates, sulfates, phosphates, chlorures, carbonates, aluminates.

La solution est acidulée peu à peu par l'acide nitrique, on laisse en repos pendant plusieurs jours, on ajoute du nitrate d'alumine, puis du carbonate d'ammoniaque en excès, et on laisse de nouveau en repos pendant trois ou quatre jours. On précipite ainsi la plus grande partie de la silice, de l'alumine et de l'acide phosphorique. Après avoir séparé et lavé le précipité, on verse dans la liqueur un peu de carbonate de soude et sel de chaux. Le précipité contient tout le fluor à l'état de fluorure de calcium, mélangé de carbonate et de sulfate de chaux ; il est reçu sur un filtre, lavé, séché à 100 degrés, traité par l'acide acétique très-étendu. Le lavage est prolongé de manière à dissoudre la totalité du sulfate de chaux. Il ne reste plus d'insoluble que le fluorure de calcium ; on le pèse, s'il est en quantité suffisante; on vérifie ensuite que cette matière, qui est considérée comme du fluorure, dégage de l'acide fluorhydrique quand on la traite par l'acide sulfurique concentré.

# CHAPITRE XIV

## RECHERCHE ET DOSAGE DU SOUFRE ET DE SES DÉRIVÉS

La détermination du soufre dans les eaux minérales a donné lieu depuis bientôt vingt ans à des travaux importants, et quoique les analystes ne soient pas encore parvenus à doser d'une manière irréprochable l'acide sulfhydrique, les sulfures alcalins et les composés oxygénés du soufre inférieurs à l'acide sulfurique, on ne peut cependant s'empêcher de dire que la question a fait un très-grand pas : on constate aussi que de ces recherches est sortie une connaissance beaucoup plus grande des composés sulfurés existant dans les eaux.

L'importance du sujet que nous traitons dans cet article nous met dans l'obligation de faire un historique des principaux procédés indiqués jusqu'à ce jour pour apprécier la nature et la quantité des principes sulfurés.

Dans une eau sulfurée, on peut avoir à séparer et à doser tout à la fois et souvent isolément :

1° L'acide sulfhydrique ;
2° Un monosulfure alcalin ;
3° Un sulfhydrate de sulfure ;
4° Un polysulfure alcalin ;
5° Un hyposulfite.

La propriété que possèdent les sulfures alcalins de produire avec certains métaux des sulfures insolubles dans l'eau et dans quelques agents chimiques, a été mise la première à profit pour doser le soufre des eaux minérales. C'est ainsi que les sels de plomb, d'argent, de cuivre, de fer, de zinc et de manganèse ont été tour à tour proposés.

Depuis longtemps Grotthuss a conseillé de précipiter le soufre à l'aide du nitrate d'argent ammoniacal. Ce sel forme du sulfure d'argent insoluble, tandis que les autres sels argentiques qui se sont également précipités (carbonate, sulfate, phosphate, chlorure, etc.), se dissolvent dans l'alcali du réactif : mais, comme à la faveur de l'ammoniaque il se dépose également des

sels de chaux et de magnésie, Grotthuss a recommandé de reprendre le sulfure d'argent et de le décomposer au rouge. L'argent métallique redissous dans l'acide nitrique est de nouveau précipité par un sulfure alcalin, et le sulfure d'argent reproduit est desséché à une basse température, afin de volatiliser son eau d'interposition. En défalquant le poids du filtre, on obtient celui du sulfure d'argent, et le poids de ce dernier sert, par un calcul très-simple, à déterminer le poids du soufre.

Cette méthode sur le compte de laquelle nous aurons l'occasion de revenir, car nous la considérons encore comme la meilleure, permet seulement de connaître la quantité totale du soufre, mais nullement l'état sous lequel ce corps existe dans une eau, d'acide sulfhydrique, de mono ou de polysulfure par exemple.

C'est afin de lever cette difficulté que l'on a indiqué tour à tour le vide ; certains sels de zinc, de fer, de manganèse ; l'acide arsénieux ; le mercure, l'argent métallique, etc., qui précipitent tantôt le soufre des sulfures, tantôt le soufre de l'acide sulfhydrique : nous reviendrons sur ce sujet dans un article spécial.

Plus tard Longchamp annonça que le sulfate acide de cuivre était un réactif excellent pour précipiter à l'état de sulfure tout le soufre des eaux sulfurées, à l'exclusion des autres sels. Mais ce procédé, d'une exactitude plus que douteuse, ainsi qu'on l'a montré depuis, n'a pas été suivi par les analystes. Il suffit de se rappeler la prompte oxydation du sulfure de cuivre pendant les lavages, et surtout pendant la dessiccation du précipité, pour s'apercevoir que l'innovation de Longchamp n'était pas heureuse. Depuis longtemps déjà M. Desfosses avait conseillé l'acétate acide de cuivre pour le même usage.

Pour désulfurer complétement les eaux, M. Filhol préfère l'acétate de zinc, et Reveil le sulfate neutre de cobalt. Ces sels seraient à coup sûr excellents, vu le peu de solubilité de leurs sulfures dans l'eau, si les eaux minérales ne contenaient pas également des carbonates capables de donner lieu à des carbonates de zinc et de cobalt, et si les sulfures de ces métaux n'étaient pas solubles dans les acides minéraux. M. Cazin nous semble avoir heureusement tourné la difficulté en se servant de nitrate de cadmium, dont le sulfure est à peine soluble dans les acides.

On a ensuite indiqué de séparer le soufre des eaux sulfurées à l'état de sulfure d'arsenic. Pour cela, on dissout de l'acide arsénieux bien pur dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur, versée dans l'eau à analyser, donne un dépôt de sulfure jaune d'arsenic. Mais ce sel est loin d'être insoluble dans l'eau ; ensuite il se dépose avec une lenteur extrême, suivant la nature du principe sulfuré naturel. Ainsi Fontan a observé qu'avec les eaux minérales accidentelles ou calciques, l'acide arsénieux donnait tout de suite et sans l'addition d'un acide minéral un précipité de sulfure d'arsenic. Au contraire, avec les eaux sulfurées sodiques, la précipitation du sulfure ne se fait pas immédiatement, et l'addition d'un acide minéral devient indispensable. De notre côté, nous avons traité certaines eaux minérales indiquant déjà par les sels de plomb et d'argent la présence évidente d'un composé sulfuré, mais par la solution d'acide arsénieux, il ne s'est formé aucun trouble appréciable.

Nous signalerons seulement en passant le mode qui consiste à doser d'abord la quantité d'acide sulfurique contenu dans une eau sulfurée, et à faire passer dans un autre volume d'eau un courant de chlore en excès, afin de transformer le soufre à l'état d'acide sulfurique, puis de précipiter ce dernier à l'état de sulfate de baryte ; la différence dans les deux résultats obtenus représente le soufre d'après les calculs employés dans cette circonstance.

Les écarts assez grands que l'on obtenait par les procédés que nous venons de rappeler faisaient vivement désirer que l'on indiquât enfin un mode d'opérer pour le moins aussi rationnel, et surtout d'une exactitude plus rigoureuse ; mais nous allons voir que, malgré des travaux récents très-remarquables, la solution définitive de ce difficile problème est encore à trouver.

Dans le cours de l'année 1839, Dupasquier, de Lyon, annonça qu'il était facile de doser le soufre contenu dans les eaux à l'état d'acide sulfhydrique ou de sulfures solubles, au moyen de l'iode. De nombreux essais entrepris sur les eaux d'Allevard, lui démontrèrent que l'iode déplaçait de l'acide sulfhydrique et des sulfures alcalins, une proportion de soufre égale à celle de l'iode employé. Avec l'acide sulfhydrique, il se produit de l'acide iodhydrique et il se dépose du soufre. Avec les

monosulfures alcalins, la réaction a lieu de la même manière; seulement l'acide iodhydrique est remplacé par de l'iodure de sodium, qui représente exactement l'équivalent des sulfures alcalins.

Afin d'éviter une grande perte de temps pour séparer le soufre précipité et le doser comme tel ou bien encore en le convertissant en acide sulfurique, Dupasquier eut recours à la méthode dite des volumes, et il appliqua à l'appareil servant à ce genre d'essai le nom de *sulfhydromètre*, que Fontan a changé depuis contre celui de *sulfuromètre* [1].

La sulfurométrie était à peine connue que Fontan s'aperçut qu'elle offrait plusieurs chances d'erreurs assez graves. Il vit, par exemple, que cette méthode n'était sensible qu'à la condition d'avoir à analyser des eaux chargées exclusivement d'acide sulfhydrique ou d'un monosulfure alcalin; mais lorsqu'à côté de ces substances, il se rencontre des sulfites et des hyposulfites alcalins, l'iode absorbé ne représente nullement le soufre déplacé. Fontan remarqua, en outre, que la température de la source avait une influence très-grande sur le résultat, et que l'on pourrait ainsi commettre des erreurs allant jusqu'à 1/5.

Le temps, disons-le ici, s'est chargé de confirmer les observations de Fontan, et de plus, d'en faire naître de nouvelles.

Les remarques de Fontan ont eu pour résultat de mettre les chimistes en garde contre certaines réactions qui s'opèrent lorsque l'iode réagit non-seulement sur les principes sulfurés, mais encore sur les autres parties constituantes des eaux. M. Filhol, dans ses nombreuses analyses de sources minérales pyrénéennes, a parfaitement démontré que, sous l'influence des matières à réactions alcalines et naturelles des eaux sulfurées, il y avait une absorption sensible d'iode, et de la même manière qu'avec les sulfures. Il a vu, par exemple, que $3^{gr},03$ seulement de carbonate de soude par litre élevaient considérablement le degré d'une eau sulfurée, et qu'il en était de même des silicates. Pour remédier à ce premier inconvénient,

1. A l'exemple de Fontan nous remplaçons dans le cours de cet ouvrage le nom de sulfhydromètre par celui de sulfuromètre, qui exprime mieux que le premier l'emploi réel que l'on fait et le résultat qu'on attend de cet instrument. Tous les chimistes savent en effet que dans le plus grand nombre des eaux minérales sulfurées la solution titrée d'iode a pour but de doser non l'acide sulfhydrique, mais le soufre.

M. Filhol a proposé, le premier, de séparer les carbonates et les silicates solubles avec le chrorure de baryum, sel sur lequel l'iode n'a pas d'action. Une fois le carbonate et le silicate de baryte enlevés, il fait alors l'essai sulfurométrique. M. Leconte préfère l'acide chlorhydrique au chlorure de baryum, qu'il ajoute jusqu'à réaction acide de l'eau minérale.

La teinture alcoolique de Dupasquier se dilatant plus facilement et d'une manière moins uniforme que l'eau, M. Filhol se sert d'une solution normale iodée composée ainsi :

| | |
|---|---|
| Iode fondu . . . . . | 2 gram. |
| Iodure de potassium fondu et sans excès de base. | 2,5 |
| Eau. . . . . | 100 cc. |

Plusieurs chimistes considèrent avec raison que cette solution peut acquérir un plus grand degré de sensibilité si elle est moins concentrée. Pour cela, on y ajoute en plus la moitié ou son propre volume d'eau distillée, afin d'obtenir une liqueur 5 fois ou 10 fois plus faible. Comme chaque degré du sulfurométre correspond à 0gr,001 d'iode, la solution au 5e représente 0gr,0005 et la solution au 10e, 0gr,0001 de métalloïde.

Telle qu'elle est formulée, cette liqueur peut aussi bien servir pour les eaux sulfurées froides que pour celles qui sont à une température élevée, seulement on renverse le mode opératoire, comme nous le dirons plus loin.

La liqueur normale de M. Filhol présente l'avantage de se conserver beaucoup plus longtemps que celle de Dupasquier, et de ne pas donner de l'iodoforme avec les carbonates et les silicates dont la réaction est souvent alcaline dans les eaux sulfurées sodiques. D'autre part, la liqueur de Dupasquier conservée pendant un certain temps donne lieu à de l'éther iodhydrique, qui est sans action sur les sulfures et l'amidon. Du reste, M. Filhol recommande, pour être plus sûr de sa liqueur, de ne la préparer qu'en petite quantité à la fois et peu de temps avant de s'en servir.

Enfin, et c'est par là que nous terminons cet exposé, M. Maxwell Lyte dose le soufre des eaux minérales de la manière suivante. On commence par préparer de l'hyposulfite double d'argent et de soude, avec excès d'hyposulfite de soude, en traitant du chlorure d'argent par l'hyposulfite de soude dissous

dans une petite quantité d'eau. Ce réactif se conserve très-bien, surtout si on y ajoute un excès d'ammoniaque. En versant un léger excès de ce sel dans une eau sulfurée on en précipite du sulfure d'argent, que l'on recueille à la manière ordinaire et que l'on pèse comme tel ou bien qu'on convertit en chlorure d'argent.

L'emploi de l'hyposulfite double d'argent et de soude est-il préférable au nitrate d'argent ammoniacal? Dans tous les cas il n'indique pas mieux que ce dernier la forme sous laquelle le soufre existe dans une eau.

La sulfurométrie est, de tous les procédés que nous venons de passer en revue, le plus simple, et comme elle est à la portée des personnes les moins versées dans la pratique de l'analyse chimique, elle donne, en ce qui concerne les eaux minérales, des résultats suffisamment satisfaisants : voici comment elle se pratique.

Et d'abord donnons la composition des réactifs et la liste des instruments qui font partie d'une boite sulfurométrique.

1° Un *sulfuromètre*, ou tube gradué d'un centimètre de diamètre et d'une longueur de 30 à 35 centimètres environ. Ce tube (*fig.* 37), terminé en pointe par sa partie inférieure, est divisé en degrés et en dixièmes de degré. Chaque degré représente un demi-centimètre cube d'eau distillée. Le plus ordinairement ce tube comporte 15 degrés entre les deux points extrêmes de l'échelle, ce qui lui donne une contenance de 10 centimètres cubes. La liqueur normale est versée dans cet appareil, et on note exactement le point d'affleurement pendant que le pouce ferme tout à fait la partie supérieure. Le point d'affleurement doit être pris non à la partie supérieure du liquide qui mouille les parois intérieures du verre, mais immédiatement au-dessus de la ligne concave.

Fig. 37.

Un sulfuromètre beaucoup plus commode consiste en une burette de Gay-Lussac divisée en 30 demi-centimètres cubes, puis en dixièmes de degré. Par ce moyen on règle plus facilement l'addition de la liqueur normale et de plus on peut la ramener à la température voulue

en la plongeant dans de l'eau froide. Comme pour le tube précédent, la partie effilée doit être très-étroite afin de permettre au liquide de tomber goutte à goutte.

2° Un flacon contenant la *solution normale d'iode* de Filhol, dont nous avons fait connaître plus haut la composition.

3° Plusieurs petits flacons bouchés à l'émeri contenant chacun 2 grammes d'*iode* fondu afin d'en dégager l'eau, le brome et le chlore qu'il pourrait contenir.

4° Plusieurs petits flacons également bouchés à l'émeri contenant chacun 2 grammes 1/2 d'*iodure de potassium* parfaitement neutre.

5° Un flacon bouché à l'émeri dans lequel on met 100 cent. cubes d'*eau distillée*.

L'iode, l'iodure de potassium et l'eau distillée servant à renouveler la solution normale de Filhol; pour cela on fait dissoudre dans une très-petite quantité d'eau distillée l'iodure de potassium et l'iode. C'est seulement lorsque tout le métalloïde est dissous que l'on ajoute le complément de l'eau distillée.

6° Un flacon d'*eau distillée* de 500 grammes environ.

7° Une boîte d'*amidon en poudre*.

8° Un flacon pour la solution aqueuse d'amidon.

Cette solution doit être faite quelques instants avant l'opération. Pour cela, on délaye dans de l'eau distillée 1 gramme environ d'amidon, puis on y ajoute de l'eau distillée bouillante de manière à former 1 quart de litre. Cette solution doit être très-liquide et à peu près transparente, et pour cela on doit la renouveler chaque jour.

9° Un *vase en verre* pour mesurer un quart de litre d'eau sulfurée. Le plus ordinairement on se sert d'une petite carafe au goulot de laquelle est gravé un trait circulaire indiquant exactement la contenance.

10° *Une capsule en verre ou en porcelaine pour faire l'opération*. Ce vase, d'un demi-litre environ et muni d'un bec pour faciliter l'écoulement du liquide, est à fond plat. Pour les eaux peu sulfurées on prend une capsule de même forme, mais pouvant contenir plusieurs litres de liquide. Cette capsule peut se remplacer par un vase en verre dit *vase à précipité*.

11° *Un tube agitateur en verre plein*.

12° *Un tableau indicatif des quantités de soufre, d'acide sulf-*

*hydrique et de sulfures alcalins représentées par les degrés sulfurométriques.* Nous donnons à la fin de cet ouvrage le tableau qui indique depuis un dixième de degré jusqu'à 1,000 degrés du sulfuromètre.

Nous allons maintenant faire connaître la manière de procéder à l'analyse sulfurométrique, telle qu'elle a été indiquée par Dupasquier.

### MANIÈRE DE PROCÉDER A L'ANALYSE SULFUROMÉTRIQUE.

« Si l'eau minérale à analyser paraît très-sulfureuse, ce qu'on reconnaît à son odeur ou par un essai préalable avec une solution d'azotate de plomb, il convient de n'opérer que sur un quart de litre. On verse ce liquide avec le moins d'agitation possible dans la capsule de verre ou de porcelaine, puis on y ajoute à peu près une cuillerée de solution d'amidon, et on mélange le tout avec l'agitateur, de manière, cependant, à ne pas trop favoriser le contact de l'air, dont l'oxygène altère l'eau minérale.

« Si l'eau paraît faible en composé sulfureux, il convient d'agir sur un litre, et même si l'eau supposée minéralisée par le soufre ne contient que des traces de ce principe, il faut agir comparativement sur un litre d'eau commune.

Les choses ainsi préparées, on remplit le sulfuromètre de solution d'iode jusqu'au trait le plus élevé de l'échelle de graduation, en tenant un doigt pressé contre l'ouverture capillaire de l'extrémité effilée [1], afin d'empêcher l'écoulement du liquide; puis, appliquant le pouce sur l'extrémité opposée, on laisse écouler lentement la solution dans l'eau minérale, en facilitant sa réaction par une faible agitation, au moyen du tube de verre. Le liquide coulera d'abord en un filet continu, puis la colonne venant à diminuer, et par suite la pression, il ne tombera que goutte à goutte.

« Tant qu'il restera des traces de principe sulfuré non encore décomposé par l'iode, la liqueur ne bleuira pas, ou bien l'apparition de la couleur bleue dans quelque point ne sera

1. Si l'on a de nombreuses expériences à faire, il conviendra de préserver l'épiderme du doigt de l'action de l'iode au moyen d'un gant ordinaire, ou mieux encore, d'une enveloppe en caoutchouc.

qu'instantanée; mais cette couleur apparaîtra subitement dans la masse liquide aussitôt qu'il y aura une seule goutte de solution d'iode en excès [1].

« On examinera alors combien de liqueur d'épreuve aura été employée, ce qui donnera la quantité d'iode, et secondairement, par le calcul, celle du soufre qui était combiné à l'état de sulfure, de sulfhydrate ou d'acide sulfhydrique libre.

« En se servant de la table qui accompagne le sulfuromètre (voyez aux *calculs*), on pourra d'ailleurs se dispenser d'un calcul qui, sans présenter de difficultés, demande un peu de temps pour donner le résultat de l'analyse, lequel sera alors obtenu sur-le-champ.

« On suppose, par exemple, qu'il aura fallu 4°,2 de solution pour obtenir une couleur bleue dans un quart de litre d'eau sulfurée. Ce nombre multiplié par quatre, pour arriver à connaître la quantité de soufre contenu dans un litre d'eau minérale, donnera 17°,2, soit 0gr, 172 d'iode.

« En cherchant sur la table on trouvera les résultats suivants :

« 10 degrés représentent :

| | Grammes. | | | Cent. cubes. |
|---|---|---|---|---|
| Soufre. . . . . | 0,012735 | ou acide | sulfhydrique | 8,743244 |
| 7°. . . . . | 0,008914 | — | — | 6,120271 |
| 0° 2/10. . . . . | 0,000254 | — | — | 0,174864 |
| | 0,021903 | | | 15,038379 |

1. Il arrive quelquefois que le petit canal capillaire vient à s'obstruer, ce qui rend trop lent l'écoulement de la solution; on remédie à cet accident au moyen d'une soie de sanglier qu'on introduit dans la petite ouverture.

Si l'on a à opérer sur une eau thermale dont la température s'élève de 50° à 60° centigrades, cette chaleur ne sera pas un obstacle à la réussite de l'analyse, seulement il faudra cesser d'ajouter de la solution d'iode, aussitôt qu'on apercevra la moindre teinte bleue dans la masse du liquide. Cette couleur se prononcera ensuite par le refroidissement.

Au-delà de la température de 60° il faudra plus d'attention encore à ne pas employer trop de solution d'iode, car on sait que la couleur bleue d'amidon disparaît en approchant de 80°, pour reparaître ensuite à mesure du refroidissement. S'il y a doute sur l'exactitude de l'opération, on pourra remplir une bouteille d'eau minérale, la renverser dans un verre plein de cette même eau, et n'opérer sur elle que lorsque la température sera tombée à 25, 30 ou 40°.

Quand on analyse une eau thermale, il convient de tenir le bout du sulfuromètre plongé dans ce liquide, pour que la solution y coule directement, et que l'iode réagisse avant que la chaleur puisse en volatiliser une partie.

### *Résultat.*

Un litre d'eau minérale analysée contenait donc :

| | Grammes. | Cent. cubes. |
|---|---|---|
| Soufre. . . . . | 0,021903 ou acide sulfhydrique | 15,038379 |

Pour calculer le résultat d'une analyse sulfurométrique, il existe une autre méthode aussi exacte et beaucoup plus simple; c'est celle de l'évaluation par leurs équivalents respectifs de l'iode et du soufre libre ou à l'état d'acide sulfhydrique et de monosulfure de sodium.

L'équivalent en poids de l'iode étant représenté par le nombre 1586, et celui du soufre par le nombre 200, il suffit d'une règle de proportion pour connaître la quantité de soufre qui est déplacée par l'iode.

Supposons que l'on veuille savoir à combien de soufre correspond 0 gr 01 d'iode, ou 1 degré de la solution normale d'iode : on pose l'équation suivante :

$$1586 : 200 :: 0{,}01 : x = \frac{0{,}01 \times 200}{1586} = 0{,}0126$$

Ainsi 0,0126 de soufre est l'équivalent de 0gr, 01 d'iode ou d'un degré de la solution titrée d'iode.

S'il s'agit de l'acide sulfhydrique on cherche son équivalent qui est 212, 50, et on pose la même équation.

$$1586 : 212{,}50 :: 0{,}01 : x = \frac{0{,}01 \times 212{,}50}{1586} = 0{,}0133$$

Enfin, si l'on veut connaître les rapports de l'iode et du monosulfure de sodium dont l'équivalent se représente par 487, 17, on a recours au même moyen.

$$1586 : 487{,}17 :: 0{,}01 : x = \frac{0{,}01 \times 48717}{1586} = 0{,}0307$$

Nous allons montrer maintenant que ces calculs se résument par le fait, en une simple règle de multiplication, puisqu'il s'agit de multiplier le nombre de degrés de la liqueur qui ont été employés, par les équivalents suivants :

| | |
|---|---|
| Soufre . . . . . | 0,0126 |
| Acide sulfhydrique. . . . . | 0,0133 |
| Monosulfure de sodium. . . . . | 0,0307 |

Nous allons prendre l'exemple suivant :

1 litre d'eau sulfurée a exigé 91 divisions de la burette de Dupasquier pour déplacer tout le soufre; quel est le poids de ce corps simple, d'abord à l'état de liberté, puis à l'état d'acide sulfhydrique, et enfin de mono-sulfure de sodium?

$91 \times 0{,}0126 = 0{,}01466$ de soufre.
$91 \times 0{,}0133 = 0{,}01210$ d'acide sulfhydrique.
$91 \times 0{,}0307 = 0{,}02793$ de monosulfure de sodium.

Il semblerait convenable de diminuer sur la quantité de solution employée un dixième de degré pour représenter l'iode libre nécessaire à la coloration de l'amidon et qui ne représente point de soufre; mais on doit considérer que cet excès d'iode est à peu près compensé par la petite quantité du composé sulfureux que l'oxygène atmosphérique décompose pendant le *transvasement*. Il résulte de là que l'opération *sulfurométrique* est plus simple que l'opération alcalimétrique, puisqu'on peut compter exactement le nombre des degrés réellement indiqués par l'échelle de l'instrument.

Dupasquier fait observer encore qu'il est très-utile de ne pas s'en tenir à une seule expérience. En la répétant au moins quatre ou cinq fois pour être bien sûr de ne pas commettre d'erreur, on arrive à une détermination assez rigoureuse du principe sulfuré de l'eau minérale analysée.

Au lieu de convertir par le calcul la quantité de soufre que l'on suppose exister soit à l'état d'acide sulfhydrique, soit à l'état de sulfure alcalin, quelques auteurs se contentent de signaler dans leurs analyses le degré sulfurométrique qu'ils ont obtenu. C'est là une pratique que l'on doit rejeter parce qu'on n'a pas toujours présent à l'esprit le rapport qui existe entre un degré sulfurométrique et la proportion du soufre qu'il représente.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, la sulfurométrie constitue, encore aujourd'hui, un procédé d'une précision sinon absolue, du moins suffisamment exacte, en ce qui concerne le dosage brut du soufre contenu dans les eaux sulfurées telles

qu'elles sourdent du sol. Son plus grand mérite est surtout de permettre de reconnaître très-rapidement les variations de composition que les eaux sulfurées subissent de la part du temps ou bien à la suite des travaux de captage et d'aménagement exécutés près des sources; d'apprécier la richesse de plusieurs sources situées dans un même rayon; et enfin d'être d'une exécution facile pour les personnes peu initiées aux opérations de la chimie analytique. Sous ces différents rapports, elle est appelée à rendre et elle a même déjà rendu des services que l'on chercherait vainement par d'autres procédés aussi peu sensibles, et d'une pratique beaucoup plus longue. Il nous suffira de citer à l'appui de ce que nous disons ici les recherches importantes de M. Filhol sur les eaux sulfurées pyrénéennes, recherches qui ont eu pour effet de faire connaître ces eaux d'une manière si approfondie.

Mais lorsqu'on cherche à déterminer la quantité de soufre contenu à l'état de sulfure ou d'acide sulfhydrique dans une même eau, ou bien encore la proportion de soufre renfermée dans des eaux décomposées en partie, elle fournit des résultats d'une exactitude plus que douteuse.

Avec les eaux sulfurées dégénérées, par exemple, l'iode ne réagit pas seulement sur l'acide sulfhydrique, les sulfures, les sulfites et les polysulfites, mais encore sur d'autres sels minéraux que, même en employant le chlorure de baryum, on ne parvient pas à précipiter sans qu'il en reste des quantités plus ou moins grandes.

Une autre cause d'erreur sur laquelle les chimistes se sont peu appesantis, et qui mérite cependant d'être prise en sérieuse considération, tient à la présence de la matière organique azotée soluble. Celle-ci peut absorber de l'iode qu'elle retient en combinaison intime pendant qu'une autre partie forme de l'acide iodhydrique par voie de substitution : or, on sait que les eaux sulfurées sont, de toutes, les plus riches en principes organiques solubles.

Ces quelques remarques acquièrent un certain intérêt par suite des expériences auxquelles s'est livré, dans ces derniers temps, M. Béchamp, au sujet de l'action du nitro prussiate de soude sur l'acide sulfhydrique et les sulfures, expériences qui tendraient à prouver que les monosulfures en solutions très-

étendues, dans les eaux minérales par exemple, pouvaient se dissocier en acide sulfhydrique, et en alcalis libres. Or, s'il en était toujours ainsi, la liqueur d'iode n'aurait pas seulement pour effet de réagir sur le soufre de l'acide sulfhydrique, mais une certaine partie de la liqueur normale saturerait encore l'alcali libre de manière à produire un iodure et un iodate [1].

Cependant les recherches de M. Béchamp, toutes intéressantes qu'elles soient, ne nous paraissent pas suffisantes pour montrer que dans *toutes* les eaux minérales sulfurées les sulfures n'existent pas, et que l'analyse n'y décèle que de l'acide sulfhydrique et des alcalis libres : Car s'il en était ainsi la sulfurométrie devrait être abandonnée tout à fait, et le chimiste n'aurait qu'à recourir au procédé de Grotthuss que Henri Rose paraît, du reste, préférer à celui de Dupasquier, comme méthode générale de dosage du soufre des eaux.

### § II. — Séparation et dosage de l'acide sulfhydrique mélangé ou combiné avec les sulfures.

Dans les eaux sulfurées sodiques, même les plus pures, il est rare qu'une petite quantité d'acide sulfhydrique ne s'y trouve pas en liberté; c'est ce que l'odorat reconnaît assez facilement.

D'autres fois, le gaz et les sulfures produisent des combinaisons particulières auxquelles on a donné le nom de sulfhydrate de sulfure et qui ont pour formule

$$SH + SM + AQ$$

L'analyse chimique est-elle, aujourd'hui, en possession de procédés assez sûrs pour séparer et doser chacune de ces matières? telle est la question que nous allons aborder.

On sait depuis longtemps que le nitro-prussiate de soude détermine dans de l'eau contenant un sulfure alcalin, une coloration rouge pourpre, *immédiate*, tandis qu'avec de l'acide sulfhydrique il se produit une coloration bleue qui met davantage de temps à se développer.

M. Béchamp a mis à profit cette propriété pour distinguer si

1. Béchamp, *Journal de pharmacie et de chimie*, 1867, 4e série, t. III, p. 416.

une eau est minéralisée par un sulfure ou par de l'acide sulfhydrique. Mais cette méthode est insuffisante lorsqu'il existe dans l'eau un sulfhydrate de sulfure, et elle est seulement qualitative.

1° Quelques métaux, comme le mercure, le cuivre et l'argent, ramènent les polysulfures à l'état de monosulfures, et ils décomposent l'acide sulfhydrique dissous dans l'eau en s'appropriant le soufre et en mettant l'hydrogène en liberté, tandis qu'ils sont sans action sur les monosulfures alcalins et alcalino-terreux. Pour que cette réaction s'accomplisse régulièrement il est d'abord indispensable que l'air et la lumière n'interviennent pas. Pour cela, on choisit deux ou trois lames d'argent très-pur, d'une épaisseur de 1 millimètre environ, longues de 4 à 5 centimètres et larges de 1 centimètre. Après en avoir pris très-exactement le poids on les met dans un flacon bouchant à l'émeri, à épaulement arrondi, et d'une capacité connue à l'avance de 400 à 500 cent. cubes.

On remplit le flacon d'eau minérale le plus rapidement possible, et on le bouche avec soin de manière à éviter toute introduction de l'air ambiant. Puis on retourne de temps à autre le vase afin de permettre à toutes les parties du liquide de recevoir le contact du métal.

Après plusieurs jours, et lorsqu'on suppose que les lames d'argent ne se sulfurent plus on retire le liquide que l'on traite aussitôt par le nitrate d'argent ammoniacal.

Les lames d'argent extraites du flacon sont lavées avec un peu d'eau distillée, séchées rapidement à l'étuve et portées de nouveau sur le plateau de la balance. Leur augmentation de poids représente le soufre qui existait dans l'eau minérale à l'état d'acide sulfhydrique ou de polysulfure; et le poids du sulfure d'argent qui a été obtenu avec le nitrate d'argent ammoniacal est la proportion de soufre à l'état de monosulfure.

2° Un certain nombre de sels métalliques possèdent, au contraire, la propriété, tantôt de s'emparer du soufre des sulfures sans toucher au soufre de l'acide sulfhydrique, tantôt de former des sulfures métalliques aussi bien avec l'acide sulfhydrique qu'avec les sulfures solubles. Tels sont, par exemple, dans le premier cas, les sels de protoxyde de manganèse, et dans le second cas, les sels de cadmium.

Si l'acide sulfhydrique et le sulfure existent à l'état de com-

binaison définie, comme un sulfhydrate de sulfure, la réaction s'opère comme si ces corps étaient à l'état de mélange : ainsi, le sulfhydrate de sulfure de sodium que l'on traite par le sulfate de protoxyde de manganèse donne lieu à du sulfure de manganèse et à de l'acide sulfhydrique d'après l'équation suivante :

$$SH + SNa + SO^3,MnO = SO^3,NaO + SMn + SH$$

Voilà pour le dosage du soufre à l'état de monosulfure.

Maintenant si on veut connaître la quantité d'acide sulfhydrique que contient l'eau minérale, on en traite un autre volume par le nitrate de cadmium légèrement acide; on précipite ainsi, à l'état de sulfure de cadmium, sel d'une grande insolubilité dans l'eau et peu altérable à l'air, tout le soufre combiné, dans l'origine, soit avec l'hydrogène, soit avec les métaux.

La différence entre le poids du sulfure de cadmium et celui du sulfure de manganèse, représente le poids du soufre de l'acide sulfhydrique.

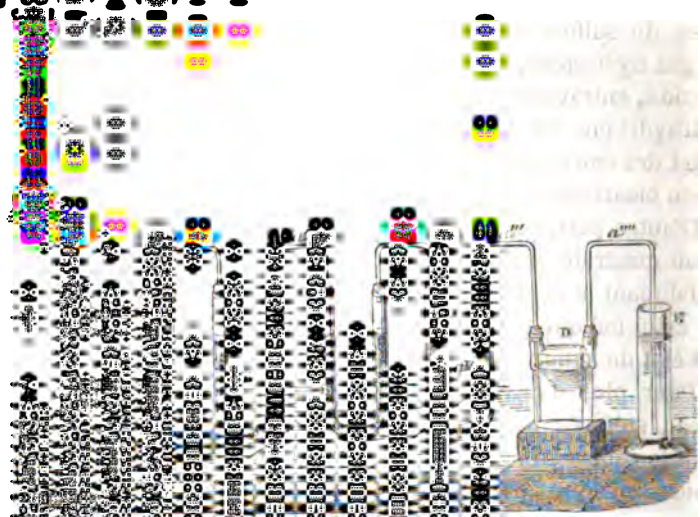
Les sels de cadmium sont, avec les sels d'argent, les meilleurs sels métalliques pour désulfurer les eaux minérales.

3° Une autre méthode, toute mécanique, repose sur la propriété que possède l'hydrogène de déplacer entièrement l'acide sulfhydrique sans réagir sur les sulfures dissous dans les eaux. Depuis longtemps on sait que lorsqu'on opère avec une eau qui renferme tout à la fois un sulfure, un hydro-sulfate et de l'acide sulfhydrique, ce dernier seul est entraîné :

Voici comment on opère dans cette circonstance.

Dans le flacon A de l'appareil ci-joint (figure 38) on met de la grenaille de zinc avec de l'eau distillée. Le tube en U, B est rempli d'amiante imbibée d'une solution concentrée de sublimé corrosif, et dans le tube suivant, C, on met de la pierre ponce imprégnée d'une solution de potasse caustique, le troisième tube en U renferme seulement de l'amiante sèche. Ces appareils étant mis en communication à l'aide des tubes $a$, $a'$, $a''$, $a'''$, on verse de l'acide sulfurique étendu de deux à trois fois son volume par le tube $b$ dans le flacon A contenant le zinc. L'hydrogène qui se dégage traverse les tubes de sublimé corrosif et de potasse où il abandonne la petite quantité d'acide sulfhydrique qu'il pourrait contenir.

ment d'hydrogène,
acon et des tubes
u tube $a'''$ un fla-
oduit à l'aide d'un
volume déterminé
puis à la deuxième
recourbé $a''''$ qui
solution de nitrate



dans le flacon qui
u l'acide sulfhydri-
e convertit en sul-

épose permet à la
assez facilement et
ulfhydrique à l'état
re mieux en ralen-

re dont on a préa-
au distillée bouillie
l'étuve. Un simple

calcul suffit pour connaître avec assez d'exactitude le poids ou le volume de l'acide sulfhydrique que l'eau minérale contenait.

Une opération de cette nature réclame souvent une journée entière suivant la richesse de l'eau minérale et le dégagement de l'hydrogène; dans tous les cas, elle doit être toujours exécutée à une température aussi basse que possible, et à l'abri des rayons lumineux. Ajoutons encore que ce mode d'analyse paraît mieux convenir aux eaux sulfurées sodiques qu'aux eaux qui contiennent tout à la fois de l'acide sulfhydrique et des sulfures terreux : à la suite d'expériences que nous avons faites avec du sulfure de calcium très-pur, nous avons observé que le gaz hydrogène, par l'effet seul de l'agitation incessante du liquide, entraînait toujours avec lui une petite quantité d'acide sulfhydrique. Ce fait avait déjà été constaté par H. Rose, au sujet des eaux minérales qui renferment du sulfure de calcium, et du bicarbonate de chaux sans sulfure de sodium.

D'autre part, on fait plusieurs essais sulfurométriques avec l'eau minérale sulfurée telle qu'elle jaillit de son griffon, et en défalquant le poids du soufre obtenu avec le sulfure d'argent de celui indiqué par le sulfuromètre, on a la quantité de soufre à l'état de sulfure soit alcalin, soit alcalino-terreux.

Pour plus d'exactitude, on précipite un troisième volume d'eau sulfurée par du nitrate d'argent ammoniacal qui isole tout le soufre à l'état de sulfure d'argent et dont on évalue le poids ainsi que nous venons de le dire; en comparant les résultats obtenus par ces différents moyens on reconnaît tout de suite si l'analyse a été bien faite. Dans tous les cas, ce que l'on peut affirmer c'est qu'on apprécie aussi bien par ces procédés la quantité de soufre que contient une eau minérale sulfurée, que celle de la potasse, de la soude, de l'acide sulfurique, etc., qui nécessitent toujours une évaporation du liquide, des lavages de précipités et des calcinations pour être dosés lorsqu'ils ont été combinés avec les réactifs.

# CHAPITRE XV

## GAZ DES EAUX SULFURÉES

Les gaz qui se dégagent spontanément des sources, ou que les eaux de cette nature tiennent en dissolution, se composent, le plus ordinairement, d'azote et d'acide carbonique imprégnés d'un volume plus ou moins considérable d'acide sulfhydrique; voici la manière de les doser.

Dans un tube divisé en cinquièmes ou en dixièmes de centimètres cubes, placé sur une cuve à mercure, et rempli de ce métal, on introduit le mélange gazeux dont on évalue exactement le volume, en même temps qu'on note la pression et la température ambiantes.

On y introduit, ensuite, à l'aide d'une pipette recourbée, quelques grammes d'une solution concentrée d'acétate acide de plomb, et on imprime au tube quelques secousses de manière à mettre le gaz en contact avec le sel de plomb : tout l'acide sulfhydrique ne tarde pas à se combiner en laissant les gaz azote et carbonique.

La diminution du volume gazeux après l'opération représente la quantité d'acide sulfhydrique que, par le calcul, on ramène à la température de 0° et à la pression de 760$^{mm}$.

On poursuit ensuite l'opération en introduisant dans le résidu gazeux un fragment de potasse caustique parfaitement décarbonatée et en quantité suffisante pour qu'elle sature d'abord l'acide acétique libre, et même qu'elle décompose l'acétate de plomb. Par cet excès d'alcali caustique, l'acide carbonique est absorbé en totalité et il ne reste plus que l'azote que l'on évalue tel quel.

Ce mode analytique est le plus simple et de plus d'une exactitude assez rigoureuse pour le sujet qu'on se propose.

### DOSAGE DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE DES SALLES D'INHALATION, ETC.

L'intérêt qui s'attache, thérapeutiquement parlant, à l'emploi des vapeurs émises par les eaux thermales sulfurées a fait re-

chercher par M. Filhol un procédé pour doser l'acide sulfhydrique disséminé dans l'air des salles d'inhalation, des étuves et des piscines.

Ce chimiste fait passer l'air à travers une solution titrée d'iodure d'amidon jusqu'à ce qu'elle soit complétement décolorée. Comme on a apprécié à l'avance la quantité d'acide sulfhydrique nécessaire pour décolorer le réactif, on connaît tout de suite, d'après le volume de l'air sur lequel on a opéré, la richesse de l'air en acide sulfhydrique.

# CHAPITRE XVI

## RECHERCHE ET DOSAGE DES HYPOSULFITES

Jusqu'à présent nous ne nous sommes occupé que des eaux sulfurées dans lesquelles les principes sulfureux étaient normaux : nous allons maintenant indiquer le moyen d'analyser les eaux qui contiennent un hyposulfite.

Mais d'abord nous repoussons d'une manière absolue l'emploi du sulfuromètre parce que cette méthode conduit inévitablement l'opérateur à signaler des résultats inexacts. C'est même pour avoir eu une trop grande confiance dans la sulfurométrie que dans beaucoup d'analyses d'eaux sulfurées très-normales, on voit figurer, à côté de l'acide sulfhydrique, une quantité déterminée d'hyposulfite, alors que ces substances ne semblent pas pouvoir exister à côté l'une de l'autre sans se décomposer mutuellement.

Toutes les fois, en effet, que sous l'influence de l'air un monosulfure se décompose, il y a formation d'acide sulfhydrique ainsi que nous l'avons dit ailleurs (Voyez : *décomposition spontanée des principes sulfurés*), mais s'il se produisait en même temps un hyposulfite, ce sel serait aussitôt converti en polysulfure par l'acide sulfhydrique d'après l'équation suivante :

$$S^2O^2,MO + 3\ SH = S^5M + 3\ HO$$

Quoi qu'il en soit, voici le procédé que nous conseillons pour doser l'acide hyposulfureux dans une eau minérale sulfurée, qui contient une *proportion pondérable* d'hyposulfite.

Dans un flacon bouchant à l'émeri, et d'une capacité déterminée à l'avance, on verse une solution concentrée de nitrate d'argent qui précipite la totalité du soufre existant à l'état d'acide sulfhydrique ou de sulfure.

Le vase est abandonné à lui-même et lorsque le précipité est parfaitement rassemblé, on décante le liquide surnageant à l'aide d'un syphon. Le précipité de sulfure d'argent est jeté sur un filtre dont on a préalablement pris le poids, puis lavé avec de l'eau ammoniacale afin de lui enlever tous les sels étrangers qu'il contient, jusqu'à ce que les eaux de lavages en sortent pures.

Le poids du sulfure d'argent que l'on a maintenu pendant un temps suffisant à la température de 100 à 105 degrés indique d'une manière assez précise la quantité de soufre contenue dans l'eau minérale.

Le liquide décanté, et qui a été additionné de nitrate d'argent, est maintenu au bain de sable chauffé vers 100° + 0. A cette température, l'hyposulfite d'argent qui s'est produit colore le mélange en brun ou en noir par suite de la formation du sulfure d'argent. Ce précipité est traité par l'ammoniaque en excès qui dissout tous les sels à l'exception du sulfure d'argent. Celui-ci est alors recueilli, comme le sulfure de cadmium, sur un filtre, lavé et séché rapidement à l'étuve à 100°. Ou bien on le traite lorsqu'il est encore humide par de l'acide chlorhydrique et à chaud : de l'acide sulfhydrique se dégage et il se dépose du chlorure d'argent que l'on dose à la manière ordinaire. Nous préférons convertir le sulfure d'argent en chlorure, parce que si l'ammoniaque n'a pas dissous les traces d'iodure et de phosphate d'argent que le dépôt peut retenir, l'acide chlorhydrique les isole complètement.

La quantité de sulfure ou de chlorure d'argent obtenue sert à connaître la quantité d'acide hyposulfureux que l'eau minérale contenait.

# CHAPITRE XVII

## ANALYSE SUCCESSIVE DE TOUS LES PRINCIPES SULFURÉS

Nous allons résumer tout ce que nous venons de dire en faisant connaître la marche à suivre pour exécuter une analyse des principes sulfurés contenus dans une eau sulfurée.

### *A*. OPÉRATIONS A LA SOURCE.

1° On met dans deux flacons contenant des lames minces d'argent, dont le poids a été pris à l'avance et très-exactement, 4 à 500 centimètres cubes d'eau minérale. Les vases sont entièrement remplis, bouché à l'émeri et goudronnés avec soin.

Cette opération a pour but de fixer l'acide sulfhydrique libre; et si l'eau contient également un polysulfure, celui-ci est ramené à l'état de monosulfure et son excès de soufre se porte sur l'argent.

2° On verse dans deux flacons contenant 900 à 1000 centimètres cubes d'eau minérale une solution très-ammoniacale de nitrate d'argent.

Ce réactif donne lieu à un dépôt de sulfure d'argent impur provenant aussi bien de l'acide sulfhydrique libre que du monosulfure et du sulfhydrate de sulfure.

3° Dans deux ou trois flacons de un à deux litres environ on ajoute 4 à 5 grammes d'une solution concentrée de nitrate un peu acide de cadmium, on les remplit d'eau minérale en en déterminant exactement le volume, et on les bouche avec soin. Dans cette opération l'eau se trouve complétement désulfurée.

4° Dans des flacons semblables, et en même nombre que les précédents, on verse 4 à 5 grammes d'une solution concentrée de sulfate très-neutre de protoxyde de manganèse, et on achève de les remplir avec de l'eau minérale en quantité connue, puis on les bouche aussi bien que possible afin d'empêcher l'introduction de l'air.

Cette opération a pour but de précipiter tout le soufre du

sulfure ou sulfhydrate de sulfure, et de maintenir seulement en dissolution l'acide sulfhydrique que l'eau peut renfermer à l'état de liberté.

5° Pour les eaux sulfurées dans lesquelles on suppose la présence d'un hyposulfite on remplit exactement un flacon de 2 à 3 litres, et on y ajoute avant de le boucher hermétiquement un gramme ou deux d'une solution concentrée de nitrate neutre d'argent. On précipite ainsi le soufre à l'état de sulfure ou d'acide sulfhydrique, l'acide sulfurique, le chlore, l'acide carbonique, etc., tandis que l'acide hyposulfurique a produit de l'hyposulfite d'argent qui reste dissous.

6° On fait plusieurs expériences sulfurométriques avec de l'eau puisée au moment même : 1° après y avoir ajouté du chlorure de baryum, qui précipite les sels à réaction alcaline (carbonates, silicates); 2° en se servant de la liqueur normale de M. Filhol; 3° en opérant dans un vase à ouverture étroite, afin d'empêcher la décomposition de l'eau par l'oxygène de l'air; 4° en maintenant la burette graduée et en amenant la température de l'eau minérale à + 15°.

Comme certaines eaux sulfurées thermales exigeraient un séjour trop prolongé dans de l'eau froide pour les ramener à la température de + 15°, ce qui hâterait la décomposition partielle des principes sulfurés, M. Filhol a imaginé de renverser le procédé sulfurométrique de la manière suivante.

Pour les eaux minérales sulfurées dont la température est très-élevée (75°), température qui ne permet pas à l'iodure d'amidon de se produire, M. Filhol prend une solution titrée d'iodure d'amidon soluble et il verse, au moyen d'une burette graduée, l'eau minérale à analyser dans cette solution jusqu'à ce qu'elle soit entièrement décolorée. L'iodure d'amidon étant assez facilement décomposable, M. Filhol l'essaye au moment où il veut en faire l'application, à l'aide de l'hyposulfite de soude titré.

Un décigramme d'iodure d'amidon soluble, dit ce chimiste, dissous dans 1 litre d'eau, fournit un liquide d'un bleu très-foncé, dans lequel il n'existe que $0^{gr},01$ d'iode : $0^{gr},01$ d'iode est l'équivalent de $0^{gr}$, 003 de sulfure de sodium. Si l'on voulait analyser une eau renfermant par litre $0^{gr},05$ de sulfure alcalin (c'est la proportion de sulfure contenue dans les eaux moyen-

nement sulfureuses), il faudrait verser dans 1 litre de solution d'iodure d'amidon 60 centimètres cubes d'eau minérale pour obtenir la décoloration. Ces 60 centimètres cubes, représentant 600 divisions de la burette sulfhydrométrique, on voit qu'une erreur d'une division correspond à 5 millièmes de milligramme de sulfure.

Quand on opère ainsi, l'eau thermale étant versée goutte à goutte dans un volume considérable d'une liqueur froide, l'élévation de température n'exerce plus d'influence sur les résultats.

M. Filhol applique encore ce même mode de dosage à l'eau minérale sulfurée qui a servi à la pulvérisation, et par ce moyen il constate le degré de décomposition que l'eau a subie en recevant le contact de l'oxygène ambiant.

Nous pensons que les résultats qu'on obtient seraient plus exacts si, au lieu de la sulfurométrie, on précipitait le principe sulfureux de cette eau par le nitrate d'argent, ainsi que nous l'avons dit plus haut, attendu qu'il a dû se produire un hyposulfite et peut-être un sulfite.

Les flacons qui précèdent, transportés au laboratoire, sont l'objet des opérations suivantes.

### *B.* DOSAGE DES PRINCIPES SULFURÉS.

1° Les lames d'argent, retirées des vases à l'aide de pinces, sont lavées avec soin et sous un petit filet d'eau, au-dessus d'un filtre sans plis et pesé. On les sèche à une basse température, et on les porte sur le plateau d'une balance. L'augmentation de leur poids représente le soufre à l'état d'acide sulfhydrique ou de polysulfure.

Comme pendant le transport et le lavage des lames il se détache très-souvent des parcelles de sulfure d'argent, on recueille le précipité sur le filtre, on le pèse à part et on l'ajoute par le calcul au sulfure adhérent à l'argent.

2° Les précipités de sulfure d'argent qui se sont produits avec le nitrate d'argent ammoniacal sont recueillis, lavés, d'abord par l'ammoniaque caustique étendu d'eau, et à la fin, par l'acide nitrique très-dilué, qui dissolvent tous les sels étrangers. Les filtres avec les précipités sont mis dans un ballon avec de l'a-

cide nitrique que l'on chauffe au bain de sable. Dès que le sulfure est oxydé et que l'argent est converti en nitrate, on étend le liquide d'eau et on ajoute de l'acide chlorhydrique, qui précipite du chlorure d'argent. Ce sel lavé, desséché, et pesé indique, par un calcul très-simple, la proportion du sulfure d'argent et partant celle du soufre existant dans l'eau à l'état d'acide sulfhydrique, de sulfure ou de sulfhydrate de sulfure.

3° Les vases qui renferment le sulfure de cadmium ne sont débouchés que lorsque les précipités sont parfaitement rassemblés. On décante, à l'aide d'un siphon, toute la partie du liquide claire, et ensuite on jette les dépôts sur des filtres dont on a pris exactement le poids. On lave d'abord le sulfure de cadmium avec de l'eau distillée qui contient une très-petite quantité d'acide acétique afin de dissoudre le carbonate de cadmium qu'il pourrait contenir, et on achève les lavages avec de l'eau distillée ordinaire.

Les filtres contenant les précipités placés d'abord sur du papier Joseph pour absorber une grande partie de l'eau sont ensuite exposés dans une étuve chauffée à 100 ou 110°.

La quantité de soufre que l'on obtient par ce moyen sert à contrôler le dosage de ce métalloïde par le sulfure d'argent.

4° On recueille de la même manière les précipités de sulfure de manganèse qui doit servir au dosage exclusif du soufre à l'état de sulfure ou de sulfhydrate de sulfure.

Les dépôts sont lavés avec de l'eau distillée dans laquelle on ajoute quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque et un peu de chlorhydrate d'ammoniaque qui empêche le sel de passer à travers le papier dans le premier temps de la filtration, et on termine le lavage avec de l'eau distillée bouillie. Dans tous les cas, cette opération doit être faite le plus promptement possible, parce que le sulfure de manganèse s'altère légèrement à l'air, en donnant du sulfate de protoxyde de manganèse et de l'oxyde rouge de manganèse.

Le sulfure de manganèse est placé dans un creuset de platine avec le filtre qui le contient, et on le chauffe au rouge avec un peu d'acide nitrique afin de le convertir en oxyde manganomanganique ($Mn^3O^4$).

Si l'eau minérale contenait un sulfure et de l'acide sulfhydrique la quantité de soufre obtenue par cette expérience serait

moindre que dans la précédente, et c'est précisement la différence qui représente l'acide sulfhydrique.

5° Le liquide qui a été traité par le nitrate neutre d'argent afin d'y constater la présence d'un hyposulfite, et suffisamment éclairci par le repos, est mesuré par fractions de 7 à 800 centimètres cubes que l'on verse dans des ballons à long col et que l'on chauffe progressivement jusqu'à l'ébullition.

Si l'eau minérale contenait un hyposulfite en *quantité pondérable* on verrait le liquide se troubler, brunir et enfin déposer un précipité de sulfure d'argent provenant de la décomposition de l'hyposulfite d'argent en sulfure et en sulfate de ce métal.

On recueille ce précipité, on le lave avec de l'eau ammoniacale et après l'avoir lavé et décomposé par l'acide chlorhydrique on obtient du chlorure d'argent qui, séché et pesé, sert à connaître, par le calcul, la quantité d'acide hyposulfureux à laquelle il correspond.

La marche que nous venons d'indiquer pour le dosage du soufre des eaux minérales s'applique également aux eaux douces altérées et à l'eau de mer. Pour les unes comme pour les autres, pourvu que la proportion d'acide sulfhydrique soit appréciable, le nitrate d'argent ammoniacal peut être avantageusement employé.

# CHAPITRE XVIII

## ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique est l'un des corps que l'on dose dans les eaux avec le moins de chance d'erreur. Sa présence est très-facilement constatée par le chlorure de baryum, qui le précipite tout entier à l'état de sulfate de baryte, insoluble dans l'eau et les acides.

Du volume du dépôt observé par l'analyse qualitative, on juge de la quantité d'eau sur laquelle on est obligé d'opérer pour obtenir un précipité appréciable à la balance. Ainsi, avec les eaux douces, en général, il est indispensable d'agir avec 2 ou 3 litres, que l'on réduit au dixième environ, avec addition

d'acide chlorhydrique. Si celui-ci a donné lieu à un léger précipité de silice, on filtre la liqueur; dans le cas contraire on y verse, alors qu'elle est chaude, un léger excès de chlorure de baryum, qui donne lieu immédiatement à du sulfate de baryte, qu'on recueille, lave, sèche, calcine au rouge et pèse. Le poids du sulfate de baryte permet de connaître très-facilement la quantité de l'acide sulfurique uni aux bases.

Un litre d'eau minérale, et quelquefois moins, suffit généralement pour doser l'acide sulfurique qu'elle renferme. Lorsque l'analyse qualitative indique une proportion très-notable de sulfates, on peut se dispenser de faire concentrer l'eau; on l'acidule par l'acide chlorhydrique et on la précipite telle quelle par le sel de baryte. Quant à celles qui, au contraire, sont très-peu chargées de sulfates, on agit comme pour les eaux douces.

Les eaux minérales sulfurées seules exigent certaines précautions qu'il est bon de signaler.

Les eaux de cette classe étant généralement peu riches en sulfates, on doit les concentrer au tiers ou au quart de leur volume avant de les traiter par le chlorure de baryum. Mais comme pendant l'ébullition les principes sulfurés se convertissent facilement en acide sulfhydrique, en hyposulfites, en sulfites et en sulfates, on prend le soin, avant même de les chauffer, de les additionner d'acide chlorhydrique, qui s'oppose à l'oxydation des sulfures et qui dégage de l'acide sulfhydrique.

M. Filhol préfère désulfurer préalablement les eaux minérales sulfurées par le nitrate d'argent, et il sépare l'excès du sel d'argent par l'acide chlorhydrique : la liqueur acide est évaporée jusqu'à siccité, et on reprend le résidu par l'eau distillée, pour en isoler le silice. Il ne suffit plus que de traiter le liquide filtré par le chlorure de baryum pour en précipiter tout l'acide sulfurique.

Quant à l'eau de mer, 2 ou 300 centimètres cubes donnent 1 à 2 grammes de sulfate de baryte, quantité plus que suffisante pour obtenir un résultat très-exact.

Il est important dans le dosage de l'acide sulfurique : 1° de faire la précipitation avec des liqueurs chaudes, sans quoi le sulfate de baryte passe souvent à travers les pores du filtre; 2° de préférer le chlorure de baryum au nitrate de baryte, qui reste quelquefois interposé dans le précipité; 3° d'ajouter sur

le précipité de sulfate de baryte placé dans le vase où se fait la calcination quelques gouttes d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, afin de brûler complétement le filtre. Sans cette précaution, la cellulose réduit une légère portion du précipité et elle le fait passer partiellement à l'état de sulfure de baryum.

Pour les eaux qui renferment naturellement des acides minéraux libres, comme les eaux provenant directement des volcans, M. Fréd. Wurtz conseille d'opérer ainsi : on délaye dans 1 litre d'eau 0gr,25 d'amidon et on fait bouillir pendant une demi-heure environ : si le liquide contient soit de l'acide sulfurique, soit de l'acide chlorhydrique à l'état de liberté, l'amidon se transforme en dextrine que l'iode colore en rouge.

# CHAPITRE XIX

## RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE

Cet acide se rencontre toujours en si minime proportion dans les eaux, que les réactifs ne peuvent déceler sa présence dans le liquide lui-même. C'est donc seulement avec le produit de l'évaporation de plusieurs litres que l'on peut arriver à un résultat certain.

On connaît, pour cela, différents procédés basés tantôt sur les colorations que l'acide nitrique communique à quelques substances organiques et à quelques sels minéraux, tantôt sur la production de vapeurs nitreuses.

La coloration rouge de sang que l'acide nitrique développe au contact de la brucine a été mise à profit pour déceler les traces d'un nitrate dissous dans l'acide sulfurique.

On fait dissoudre la brucine préalablement essayée avec un peu d'acide sulfurique, dans 1000 parties d'eau. On introduit 1cc de cette solution dans un verre à expérience contenant déjà 1cc de l'eau à examiner, puis on y ajoute lentement, et en versant contre la paroi du verre, 1cc d'acide sulfurique concentré, qu'on laisse gagner le fond du verre. Pour peu qu'il y ait de l'acide nitrique en présence, l'acide sulfurique se recouvre

d'une zone rose qui jaunit peu à peu à la partie inférieure et se maintient ainsi pendant quelques heures. M. Kersting estime que par ce moyen on peut reconnaître 1 centième de milligramme d'acide nitrique.

On sait que le sulfate d'aniline mis en contact avec l'acide nitrique se colore immédiatement en rouge : M. Braun a mis cette réaction à profit pour reconnaître les nitrates dans les eaux.

Pour cela, on verse un cent. cube environ d'acide sulfurique pur et concentré (à 1,84 de densité) dans un verre de montre, et on y ajoute ensuite, goutte à goutte, un demi-centimètre cube d'une solution de sulfate d'aniline que l'on a préparé en mélangeant 10 gouttes d'aniline du commerce avec 50 cent. cube d'acide sulfurique faible (1 p. 0/0 d'acide et 6 0/0 d'eau). On plonge un tube de verre dans le produit de la concentration de l'eau à essayer, et on le meut circulairement dans le liquide du verre de montre ; on souffle sur le mélange de manière à ce que les deux liqueurs se mêlent peu à peu, et si le résidu de l'eau contient un nitrate on voit se développer des stries d'un rouge vif qui ne tardent pas à passer à la teinte rose. Si le nitrate est en quantité un peu considérable, le sulfate d'aniline se colore en rouge carmin foncé. Par ce procédé on peut facilement reconnaître la présence de nitrates dans les eaux de puits et même dans l'eau de pluie recueillie après un orage, mais pour plus d'exactitude nous conseillons de faire préalablement évaporer l'eau au vingtième environ, que l'eau soit douce ou minérale.

D'autre part, la même réaction se produit avec les nitrites, mais on distingue ces sels des nitrates par le moyen de l'empois d'amidon et de l'iodure de potassium acidulé par l'acide sulfurique.

M. Sprengel a également indiqué un procédé qui est fondé sur la coloration jaune ou rougeâtre qui se produit par la transformation de l'acide phénique en acide picrique par l'acide nitrique. On fait dissoudre une partie d'acide phénique dans 4 parties d'acide sulfurique concentré et on y ajoute 2 parties d'eau.

On fait évaporer l'eau à essayer jusqu'à siccité, et on verse une ou deux gouttes du réactif sur le résidu de l'eau, puis on chauffe jusqu'à 100 degrés. La plus petite quantité d'acide ni-

trique s'accuse alors par la production d'une couleur jaune, quelquefois rougeâtre.

Cette méthode, toute sensible qu'elle soit, n'est pas supérieure aux précédentes, parce que les matières organiques, l'iode et le brome qui peuvent se rencontrer dans l'eau entravent l'oxydation de l'acide phénique.

Toutes ces réactions sont certainement très-sensibles, mais nous croyons que les phénomènes de coloration qui se produisent ainsi n'ont pas le degré de certitude comparable à la production des vapeurs nitreuses.

Depuis longtemps déjà, Desbassyns de Richemont a conseillé un procédé qui repose sur la transformation du sulfate de protoxyde de fer, sel à peu près incolore, en sulfate de sesquioxyde de fer rouge, par son contact avec l'acide nitrique. Voici comment on opère dans cette circonstance : le résidu salin de l'eau est traité à chaud par une petite quantité d'eau distillée; la liqueur amenée en consistance sirupeuse, saturée exactement par l'acide sulfurique, afin de décomposer les carbonates alcalins, est placée dans un tube fermé à une de ses extrémités et d'une longueur de 25 centimètres environ. On ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et autant d'une solution saturée de sulfate de protoxyde de fer. Ce dernier, en contact avec l'acide nitrique mis en liberté par l'acide sulfurique, prend une teinte rougeâtre peu stable, en même temps que des vapeurs rutilantes viennent remplir la partie vide du tube.

Un autre procédé, qui nous sert le plus ordinairement dans nos analyses, consiste à lessiver à plusieurs reprises par de l'eau froide, le résidu de plusieurs litres d'eau. Par ce moyen on élimine tout le sulfate et le carbonate de chaux, et dans la liqueur on obtient le nitrate alcalin mélangé avec quelques autres sels solubles. La solution est desséchée et le résidu broyé avec son volume environ de cuivre métallique réduit par l'hydrogène et en poudre fine. Le mélange, introduit dans un tube à essai, est arrosé de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré : pour peu que l'eau contienne un nitrate, on voit dans la partie supérieure du tube des vapeurs rutilantes se dégager; on facilite du reste la réaction en plongeant le tube dans de l'eau bouillante.

Dans beaucoup d'analyses déjà anciennes d'eaux douces, on voit les nitrates de potasse et de chaux figurer pour une proportion déterminée, et cependant on se demande s'il existe même à présent une méthode parfaitement exacte pour ce genre de dosage. Pelouze, MM. Schlœsing et Ville ont fait connaître, dans ces dernières années, trois manières de doser l'acide nitrique : la première, indiquée par Pelouze, repose sur la décoloration d'une liqueur titrée de permanganate de potasse, versée dans un mélange de nitrate de potasse et de protochlorure de fer acide et également titré; la seconde, due à M. Schlœsing, a pour but de transformer le bioxyde d'azote en acide nitrique lorsqu'on fait bouillir du nitrate de potasse avec une solution de protochlorure de fer ; enfin, la troisième, due à M. Ville, réside dans la conversion du bioxyde d'azote en ammoniaque, sous l'influence de l'hydrogène et d'une température très-élevée.

Tout en reconnaissant l'exactitude de ces procédés, lorsque le nitrate de potasse est pur ou à peu près, nous dirons cependant que tel que ce sel existe dans les eaux, ils peuvent conduire à des résultats moins satisfaisants. C'est qu'à côté du nitrate alcalin, on trouve de la matière organique azotée en quantité parfois plus considérable que le nitrate de potasse. Cette substance accompagne le résidu salin des eaux dans toutes les opérations qu'on lui fait subir; elle est capable de décolorer le permanganate de potasse, et elle peut fournir, par les divers argents chimiques qui changent le mode de constitution de ses éléments, sinon du bioxyde d'azote, du moins de l'ammoniaque. Nous allons voir tout à l'heure les perturbations qu'apporte la présence des matières organiques, tant pour la découverte que pour le dosage de l'acide nitrique contenu dans les eaux.

M. Liebig a, on le sait, proposé pour trouver des traces d'acide nitrique, la solution de l'indigo dans l'acide sulfurique : le sulfate d'indigo se décolore plus ou moins au contact de l'acide nitrique, dès qu'on porte le mélange à l'ébullition. Il suffit donc de connaître la quantité de dissolution d'indigo qui est décolorée par une quantité mesurée d'eau pour trouver, par le calcul, combien cette eau renferme d'acide nitrique.

M. Marx qui a étudié d'une manière particulière ce mode de dosage volumétrique opère ainsi :

On verse dans 50 c.c de l'eau à essayer 100 c.c d'acide sulfurique à 66° qui soit lui-même sans action sur l'indigo. On obtient ainsi 120 c.c de liquide dans lequel tout l'acide nitrique est mis en liberté. On y ajoute ensuite au moyen d'une burette graduée une solution titrée d'indigo dans l'acide sulfurique faible, et pour peu qu'il y ait de l'acide nitrique le mélange jaunit. On continue l'addition de la solution titrée d'indigo jusqu'à ce que une teinte verte se produise; à ce moment tout l'acide nitrique est détruit. Sachant à l'avance combien il faut d'acide nitrique pour décolorer un volume connu de liqueur sulfurique d'indigo, on peut savoir assez approximativement la quantité d'acide nitrique renfermée dans l'eau soumise à l'analyse.

Cependant M. Goppelsrœder a constaté que l'oxydation de l'indigo ne se faisait pas d'une manière continue, surtout vers la fin de l'opération, et c'est afin de rendre le procédé de M. Marx plus exact qu'il a proposé de tourner ainsi la difficulté.

On fait un premier dosage d'après le procédé de M. Marx : on recommence ensuite une autre analyse en mélangeant à l'eau un même volume de liqueur titrée de sulfate d'indigo qui a été employée dans le premier essai. On ajoute ensuite l'acide sulfurique pur, et on achève la destruction de l'acide nitrique par la solution d'indigo jusqu'à ce que la coloration verte devienne persistante.

Le titrage de la liqueur d'indigo s'exécute au moyen d'une proportion exactement déterminée de nitrate de potasse ou de baryte.

M. Goppelsrœder a fait observer que l'eau devait être essayée dès qu'elle avait été puisée ou recueillie, et ensuite qu'elle devait être renfermée dans des vases à l'abri du contact de l'air parce qu'il pourrait s'opérer une réduction des nitrates en nitrites sous l'influence des matières organiques.

Le dosage volumétrique de l'acide nitrique par la solution titrée d'indigo serait assez exact si les eaux ne contenaient pas soit des nitrites, soit des sels ferreux, soit enfin des matières organiques, qui tous décolorent plus ou moins l'indigotine par oxydation. M. Boussingault, qui s'était d'abord servi de ce moyen pour doser les nitrates contenus dans l'eau de la mer Morte, et

auquel il avait attribué dans l'origine une grande sensibilité, est revenu depuis sur son opinion. Ce savant a vu, par exemple, que la matière organique agissant de concert avec l'acide nitrique, était capable d'affecter le dosage, à ce point que parfois il ne se trouvait plus du nitrate de potasse ajouté dans l'eau à essayer.

Ce chimiste a pensé que pour déterminer au moyen de l'indigo de très-faibles parties d'acide nitrique dissous dans quelques litres d'eau de pluie, imprégnée, comme nous l'avons dit, d'une matière organique soluble, il était indispensable de détruire préalablement cette dernière.

Pour cela, le procédé qu'il indique est différent, selon que la matière organique est ou n'est pas azotée.

Pour la destruction de la matière organique non azotée, M. Boussingault se sert de l'oxygène naissant produit par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique. Des expériences nombreuses ont prouvé que l'acide nitrique ne subissait dans ce cas aucune modification.

Lorsque la réaction est achevée, ce qu'on reconnaît au calme du liquide dans la cornue où se fait ce genre d'analyse, on a un indice certain que la combustion de la matière organique est complète. On chauffe et on reçoit le liquide qui passe à la distillation. Dans celui-ci se trouve l'acide des nitrates avec un peu d'acide sulfurique. On le sature exactement par de l'eau de baryte pure; on sépare le sulfate de baryte, on évapore au bain-marie et on obtient du nitrate de baryte. Pour apprécier ensuite la quantité de ce sel, M. Boussingault emploie une liqueur titrée d'indigo, qui permet ainsi d'apprécier une fraction très-minime d'acide nitrique.

Lorsque les eaux contiennent soit de l'ammoniaque, comme toutes les eaux atmosphériques, soit des matières organiques azotées, qui, par l'azote qu'elles renferment, donneraient naissance à de l'acide nitrique sous l'influence de l'oxygène naissant, M. Boussingault les élimine de la manière suivante : les eaux sont chauffées dans une capsule évasée, avec une très-petite quantité de potasse très-pure ou avec de l'eau de chaux; toute l'ammoniaque se dégage, tandis que les nitrates naturels ne sont nullement altérés. Quant aux matières organiques azotées, M. Boussingault a mis à profit les combinaisons insolubles

qu'elles forment lorsqu'on traite avec l'acétate basique de plomb les eaux qui les contiennent.

# CHAPITRE XX

## RECHERCHE DE L'ACIDE NITREUX

Les nitrites se rencontrent en quantité si minime dans les eaux de toute espèce, que l'on ne connaît pas de mode de dosage de l'acide nitreux, lorsqu'il est mélangé avec d'autres substances acides ou alcalines; nous allons donc nous occuper seulement de la recherche qualitative de ce composé oxygéné de l'azote.

On fait évaporer jusqu'à siccité plusieurs litres d'eau avec une petite quantité de potasse caustique à l'alcool exempte soit de nitrate, soit de nitrite de potasse. Le résidu est introduit dans un flacon à large ouverture contenant de l'acide sulfurique faible et qu'on recouvre d'une large bande de papier ozonométrique (enduit d'empois d'amidon et d'iodure de potassium). Si l'eau contient primitivement un nitrite, il se dégage du mélange des vapeurs nitreuses qui colorent aussitôt en bleu le papier réactif.

Ce procédé est d'une grande sensibilité, d'après Schoenbein : cependant, on a fait observer qu'il n'était pas absolument concluant, parce que le papier ozonométrique bleuissait sous diverses influences. Ainsi, si l'eau contient une proportion un peu considérable de nitrate, l'acide sulfurique en décomposant ce sel et des chlorures, donne naissance à de l'eau régale qui réagit comme les vapeurs nitreuses sur le papier ozonométrique.

Schoenbein assure que de l'eau contenant 1/10,000 d'acide nitreux est instantanément colorée en bleu au contact d'un peu d'empois d'amidon contenant de l'iodure de potassium; avec 1/100,000, la coloration ne se produit qu'avec le concours de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on ne veut pas se servir de papier ozonométrique, les proportions sont les suivantes : 2 gouttes d'empois d'amidon io-

duré, 6 à 8 gouttes d'acide sulfurique étendu, le tout dans une quantité de résidu d'eau qui varie depuis quelques gouttes jusqu'à 10cc.

Il importe, bien entendu, que les réactifs employés soient d'une pureté irréprochable, que notamment l'acide sulfurique et la potasse soient exempts d'acide nitreux et que l'iodure de potassium ne contienne pas d'iodate.

# CHAPITRE XXI

## RECHERCHE ET DOSAGE DE LA SILICE OU ACIDE SILICIQUE

La silice est dans les eaux l'une des matières que l'on peut séparer le plus facilement et doser avec le plus d'exactitude.

Cette recherche s'effectue avec des proportions variables d'eau : ainsi, pour les eaux douces, quatre litres, au moins, sont nécessaires; un litre, et quelquefois moins, d'eau minérale donne assez de silice pour que la balance en accuse un poids raisonnable. Quant à l'eau de mer, nous ne croyons pas qu'on puisse obtenir un résultat satisfaisant avec moins de trois ou quatre litres.

Le procédé de séparation est le même pour toutes ces eaux.

Le liquide est évaporé jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine, avec addition d'acide chlorhydrique. On fait subir au résidu un commencement de calcination afin de déshydrater entièrement la silice et de la rendre par cela même complétement insoluble. On arrose la substance avec de l'acide chlorhydrique concentré, et la capsule est mise sous une cloche. Après quelques heures de contact, on ajoute de l'eau distillée et l'on fait chauffer afin de dissoudre tous les sels : la silice seule se précipite.

Le liquide dans lequel nage la silice est jeté sur un filtre sans plis. On lave le dépôt avec de l'eau tiède, puis on le dessèche, on le chauffe à une température élevée, dans un creuset de platine, et enfin on le pèse.

Nous montrerons plus loin, en parlant de l'analyse de l'eau de Néris, que le volume d'eau qui sert à doser la silice est em-

ployé pour doser successivement l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie.

Souvent, lorsque les eaux minérales traversent des terrains sablonneux, elles apportent avec elles et en suspension une petite quantité de sable d'une ténuité extrême, et que l'œil ne peut distinguer alors qu'il est disséminé dans la masse du liquide. Lorsque ce cas se présente, on laisse les eaux au repos pendant plusieurs jours afin que le précipité puisse se réunir dans le fond du vase, ou bien encore on les filtre avant de les évaporer.

Les résultats que l'on obtient sont généralement d'une concordance parfaite.

## CHAPITRE XXII

### RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

L'analyse chimique possède deux moyens d'une sensibilité extrême, pour découvrir des traces impondérables d'acide phosphorique.

1° Si, dans la solution chlorhydrique et froide d'un résidu d'eau douce, ou d'eau minérale, on verse quelques gouttes de molybdate d'ammoniaque dissous dans l'eau, on n'aperçoit d'abord aucune réaction, mais dès qu'on fait bouillir, le liquide se colore en jaune foncé, et il se dépose un sel jaune citron complétement insoluble, même dans l'excès d'acide chlorhydrique ajouté.

Nous devons dire cependant que cette réaction, si sensible lorsqu'on agit avec des résidus d'eaux minérales non ferrugineuses le devient beaucoup moins avec ceux qui sont riches en fer. C'est que la solution chlorhydrique, surtout si elle est un peu concentrée, possède elle-même une teinte jaune prononcée, qui se confond avec celle produite par le réactif. Pour remédier à cet inconvénient, on commence par séparer l'oxyde de fer au moyen de la potasse à l'alcool, exempte d'ammoniaque. On sursature ensuite la solution par l'acide chlorhydrique, et on y verse le molybdate d'ammoniaque.

2° Le second procédé, non moins sensible que le précédent,

mais plus exact et que l'on doit à M. Leconte, est basé sur l'insolubilité à peu près complète du phosphate d'urane dans un liquide faiblement acide.

L'eau est évaporée au tiers ou au quart avec un léger excès d'acide acétique. On filtre et, dans la liqueur portée à l'ébullition, on verse quelques gouttes de nitrate, ou mieux d'acétate d'urane, qui donne lieu à un dépôt jaune de phosphate d'urane. Si la quantité d'acide phosphorique est un peu considérable, on recueille le précipité, on le calcine, puis on le pèse. Les nombres que l'on obtient sont peu sujets à erreur, l'équivalent du phosphate uranique étant cinq fois plus fort que celui de l'acide phosphorique, en admettant, suivant M. Werther, que le phosphate d'urane desséché ait pour formule $2\,(U^2\,O^3) + Ph\,O^5$.

MM. Knop et Arendt ont modifié le procédé de M. Leconte en produisant du phosphate d'urane et d'ammoniaque, qui est encore plus insoluble que le phosphate d'urane précédent.

Pour cela, ces chimistes emploient un mélange d'acétate d'urane et d'acétate d'ammoniaque qu'on obtient en dissolvant du carbonate d'urane et de l'ammoniaque caustique dans de l'acide acétique. On verse une petite quantité de ce réactif dans la solution acétique du résidu salin de l'eau et on chauffe à l'ébullition; l'acide phosphorique ne tarde pas à se séparer sous la forme d'un précipité jaune de phosphate d'urane et d'ammoniaque. On lave d'abord par décantation avec de l'eau et ensuite on achève le lavage sur un filtre.

On met le filtre avec son précipité dans une capsule ou un creuset de platine, on l'arrose avec de l'acide nitrique et on le chauffe au rouge. Le résidu que l'on obtient ainsi renferme 20,06 pour cent d'acide phosphorique et possède la composition que nous avons indiquée précédemment.

Il est bon d'ajouter au précipité de phosphate d'urane et d'ammoniaque assez d'acide acétique afin de dissoudre complétement la petite quantité de phosphates de fer et d'alumine qui accompagnent souvent le phosphate uranique ammoniacal.

Il arrive souvent que l'acide phosphorique se trouve dans les eaux minérales en si minime proportion, que c'est seulement en opérant avec le résidu artificiel de plusieurs litres que l'on parvient à le découvrir. Lorsqu'il s'agit d'une analyse qua-

litative, on a plus de chances de réussite en prenant le dépôt spontané recueilli sur les parois des réservoirs. Pour cela, on procède ainsi : le dépôt est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud ; la liqueur, après avoir été filtrée, est sursaturée par du carbonate de soude, qui isole la plus grande partie des bases terreuses et d'oxyde de fer. On jette le mélange sur un filtre, on sursature la solution par l'acide chlorhydrique, et on y verse du molybdate d'ammoniaque, après quoi on fait bouillir. On obtient alors et la coloration et le précipité jaunes qui servent à caractériser la combinaison de l'acide phosphorique avec le molybdate d'ammoniaque.

Nous devons faire remarquer en terminant que si l'eau minérale ou son dépôt spontané contenait une proportion pondérable d'arséniate, le précipité serait alors un mélange de phosphate et d'arséniate d'urane ammoniacaux ; mais lorsqu'on le chauffe à une température élevé, l'ammoniaque réduit l'acide arsénique en acide arsénieux qui se volatilise.

## CHAPITRE XXIII

### RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ACIDE BORIQUE

Henri Rose a découvert que lorsqu'on plongeait dans un liquide acidulé par l'acide chlorhydrique, et contenant des traces seulement d'acide borique, une bandelette de papier jaune de curcuma, ce dernier, après cinq ou six immersions et autant de dessiccations, acquérait une coloration rouge intense.

Plus tard, M. Ernest Barruel a modifié ce procédé de la manière suivante : l'eau est évaporée à siccité; le résidu, additionné d'une petite quantité d'eau, est traité par l'acide sulfurique en très-léger excès, afin de décomposer les carbonates. On verse dans une assiette de porcelaine quelques gouttes de teinture éthérée de curcuma qui se dessèche aussitôt, en laissant une couche mince de principe colorant de cette racine. On touche, avec une baguette immergée dans la solution du résidu de l'eau à essayer, quelques-uns des points de l'assiette, et on chauffe à une douce température. On voit alors, si l'acide

borique existe dans la liqueur, la matière colorante jaune du curcuma prendre une teinte rouge vermillon, si l'acide sulfuri- n'est pas trop en excès. Dans le cas contraire, la coloration est violette; et elle passe peu à peu au rouge vif, si on chauffe de nouveau l'assiette dans laquelle la réaction a lieu.

C'est en se basant sur ces phénomènes de coloration que plusieurs chimistes ont conclu à l'existence de l'acide borique dans quelques eaux minérales. D'autres analystes, au contraire, parmi lesquels nous devons citer MM. Bouquet et Filhol, ont subordonné la présence de cet acide à l'exactitude du procédé de H. Rose.

Nous avons mis à profit l'observation de MM. Bouquet et Filhol, et nous avons vu, en effet, que le papier et la teinture éthérée de curcuma se coloraient presque toujours en rouge avec des liqueurs provenant du résidu salin des eaux minérales, et dans lesquelles il nous a été impossible de déceler l'acide borique par la teinte verte qu'il communique à la flamme de l'alcool.

Cette observation ferait supposer qu'il y a dans les eaux une ou plusieurs substances qui se comportent avec le papier de curcuma de la même manière que l'acide borique. Pour résoudre ce problème, nous avons entrepris quelques recherches qui, si elles n'ont pas abouti à un résultat satisfaisant, méritent cependant d'être signalées.

Nous avons pris chacun des sels représentés ordinairement dans les analyses des eaux, et après les avoir dissous séparément dans un excès d'acide chlorhydrique, nous avons fait réagir dans les solutions le papier de curcuma en suivant le *modus faciendi* indiqué par H. Rose. Seuls, les silicates alcalins nous ont fourni des colorations qui se rapprochent assez de celles que donne l'acide borique. En présence de tous ces résultats, on se demande si le mélange de tous les sels naturels des eaux ne se comporte pas d'une manière différente des sels pris isolément : toutes nos expériences tendent à le faire croire.

Or donc, comme la silice dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu colore notablement en rouge le papier jaune de curcuma, il convient de l'isoler avant de chercher l'acide borique. Voici pour cela la marche que nous suivons :

L'eau est additionnée d'une petite quantité d'ammoniaque

afin de fixer l'acide borique, dans le cas où il existerait à l'état de liberté, et évaporée jusqu'à siccité. Le résidu, placé dans une capsule, sous une cloche, avec de l'acide chlorhydrique pendant quelques heures, est délayé dans une quantité suffisante d'eau distillée; on sépare la silice, et dans la solution acide on plonge à différentes reprises des bandelettes de papier de curcuma, que l'on sèche aussitôt à la température de 90 à 100°. La coloration rouge qu'acquiert le papier réactif est déjà un premier indice, mais insuffisant, de la présence de l'acide borique.

La même liqueur acide est neutralisée par l'ammoniaque, et évaporée jusqu'à siccité. Le dépôt en provenant, traité par un faible excès d'acide chlorhydrique pour décomposer le borate d'ammoniaque, et mettre l'acide en liberté, est desséché de nouveau au bain de sable, puis, placé dans un ballon contenant de l'alcool. On fait digérer le tout au bain-marie et, lorsqu'on juge que l'acide borique s'est dissous, on recueille dans une capsule le liquide alcoolique, que l'on enflamme. On voit alors apparaître à la partie supérieure de la flamme une coloration verdâtre, indice certain de l'existence de l'acide borique.

C'est donc en combinant ces deux réactions que l'on peut conclure à l'absence ou à la présence de l'acide borique dans une eau quelconque. Ajoutons encore que pour ce genre d'analyse il est indispensable d'opérer avec plusieurs litres d'eau, soit douce, soit minérale : par ce moyen on rend la coloration de la flamme de l'alcool plus évidente.

Si l'acide borique se trouvait dans une eau en quantité très-notable, on aurait tout intérêt à l'isoler. Pour cela, l'eau saturée par l'ammoniaque est évaporée à la moitié ou au tiers de son volume, et traitée par le chlorure de calcium, qui précipite, entre autres sels, du borate de chaux. Le précipité est délayé dans une petite quantité d'eau bouillante, et on verse sur le mélange de l'acide chlorhydrique en léger excès. Par le refroidissement de la solution, on obtient des cristaux blancs, nacrés, d'acide borique.

# CHAPITRE XXIV

## RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ARSENIC

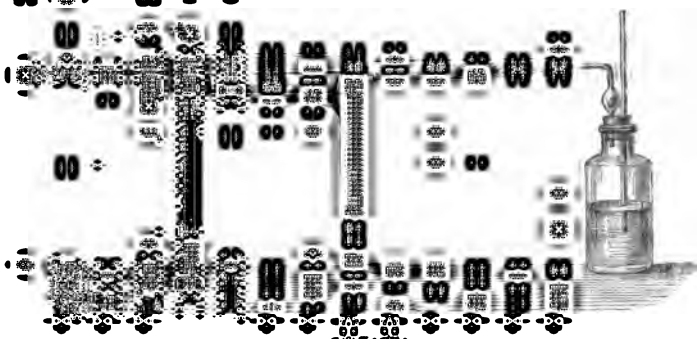
De ce que l'arsenic se trouve toujours en très-minime proportion dans les eaux telles qu'elles sourdent du sol, les chimistes se contentent le plus souvent de le rechercher dans les dépôts spontanés qu'elles abandonnent pendant leur parcours. Mais il est aussi important de l'isoler des eaux elles-mêmes : les procédés qui servent, pour cela, sont des plus simples et des plus concluants.

Quelques analystes ont pensé que, connaissant la quantité d'arsenic obtenu avec un poids déterminé de dépôt naturel et spontané, on pourrait, d'après la somme des principes minéralisateurs contenus dans un litre d'eau, par exemple, connaître le poids de l'arsenic dissous dans le même volume de liquide. Pour cela, ils ont admis que le rapport existant entre l'arsenic et le fer était le même, et dans le dépôt naturel et dans l'eau. Cette opinion est, à notre avis, très-peu fondée. Tout le monde sait que, pendant la vaporisation spontanée de l'eau et des gaz, il se précipite seulement des sels terreux insolubles, tandis que les sels alcalins qui, dans la grande majorité des cas, prédominent, sont entraînés avec le liquide : ensuite il faudrait admettre que les dépôts naturels ont toujours et en tout temps la même constitution; or c'est ce qui n'est pas.

Lorsqu'on veut se contenter de rechercher qualitativement l'arsenic dans une eau ou dans son dépôt, voici comment on opère.

On fait évaporer jusqu'à siccité 1 à 2 litres d'eau, ou bien on prend 1 à 2 grammes de dépôt spontané. Dans l'un et l'autre cas, le résidu est mis en digestion à chaud avec de l'acide sulfurique concentré et en excès, qui dissout les acides de l'arsenic, précipite une grande quantité de sulfate de chaux et détruit la matière organique. On ajoute dans le mélange 3 ou 4 fois son poids d'eau et on le jette sur un filtre d'amiante. Le liquide qui s'écoule est placé dans un appareil de Marsh représenté par la figure 39. Le gaz arsénié se dessèche d'abord sur le

[illegible] partie du tube [illegible] d'une grille. [illegible] échappe tou- [illegible] enflamme à [illegible] cales sur une



[illegible] arsenic ne sont [illegible] dit, a été si- [illegible] à chaud par [illegible] oit de l'acide [illegible], précipite en [illegible] cide antimo- [illegible] ble dans un

[illegible] qui suit est

[illegible] r la chaleur, [illegible] oncentré, qui [illegible] qu'il indique

[illegible] u, ou bien un [illegible] avoir séparé [illegible] rique, comme [illegible] sur l'amiante, [illegible] desséché en [illegible] acide nitrique [illegible] ce. La liqueur

nitrique, évaporée jusqu'à siccité, est reprise par une petite quantité d'eau distillée, saturée exactement par la potasse caustique, puis traitée par le nitrate d'argent. L'addition de ce sel donne un précipité d'arséniate d'argent qui, après avoir été desséché à l'étuve, est pesé.

Nous croyons ce procédé d'une exécution plus facile et pour le moins aussi exact que la plupart de ceux connus jusqu'à ce jour; mais il est important que le gaz arrive dans l'acide nitrique bulle à bulle, et que cet acide soit placé dans un tube étroit et d'une longueur de 25 à 30 centimètres au moins, ou bien encore dans un tube en U. La colonne que l'hydrogène arsénié parcourt, facilite beaucoup la formation de l'acide arsénique. Pour plus de précaution, on ajoute à l'appareil un second tube en U contenant de l'acide nitrique concentré, destiné à retenir les dernières portions du gaz qui a échappé à la décomposition.

Une autre précaution non moins importante consiste à neutraliser très-exactement par la potasse caustique, la liqueur nitrique. Un léger excès d'acide dissoudrait de l'arséniate d'argent; et, au contraire, un excès d'alcali précipiterait, outre l'arséniate d'argent, de l'oxyde de ce métal. Nous avons dit tout à l'heure que ce procédé est assez exact, parce qu'il permet de peser l'arsenic dans une combinaison dont l'équivalent est très-élevé : or, une erreur de quelques milligrammes dans la détermination de l'arséniate d'argent, n'a qu'une importance très-minime sur le poids de l'arsenic considéré à l'état métallique.

Les autres procédés que nous allons encore décrire, sont basés : 1° sur la décomposition de l'hydrogène arsénié en arsenic métallique, que l'on pèse sous cet état ou bien que l'on fixe sur du cuivre métallique; 2° sur la conversion de l'arsenic en arséniate ammoniaco-magnésien.

Voici le *modus faciendi* que M. Filhol indique dans cette circonstance.

Le gaz hydrogène arsénié qui s'échappe de l'appareil de Marsh, traverse un long tube rempli d'amiante; puis un autre tube beaucoup plus étroit, pesé à l'avance avec beaucoup de précision, contenant du cuivre métallique très-divisé, et résultant de la réduction de l'oxyde noir par l'hydrogène. Ce tube

est maintenu sur une grille et chauffé à une température un peu inférieure au rouge. L'appareil se termine par un autre tube en U, contenant une solution de nitrate d'argent destinée à retenir les dernières portions d'hydrogène arsénié qui ont échappé à la décomposition. On laisse ainsi marcher l'opération pendant une journée environ, après quoi on pèse le tube renfermant le cuivre. L'augmentation de poids indique la quantité d'arsenic qui existait dans le liquide essayé.

M. Rigout traite le dépôt des eaux minérales par de l'acide chlorhydrique à une température un peu inférieure à 100°, afin d'éviter la volatilisation du chlorure d'arsenic qui s'est formé. Dans la liqueur, séparée par le filtre de la silice et de quelques autres matières insolubles, on fait passer, alors qu'elle est encore chaude, un courant de gaz sulfureux bien lavé, qui ramène le perchlorure de fer à l'état de protochlorure : on fait bouillir pour chasser l'excès de gaz sulfureux, et on soumet la solution à un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite, en même temps que du sulfure d'arsenic, une petite quantité de soufre. Le soufre est recueilli, lavé et dissous sur le filtre par l'ammoniaque. La liqueur ammoniacale est évaporée à siccité et le résidu dissous dans l'acide nitrique additionné d'une petite quantité de chlorate de potasse, afin d'obtenir de l'acide arsénique. La solution acide, dans laquelle on verse quelques gouttes d'acide sulfurique pur, est concentrée afin d'expulser une partie de l'acide nitrique et l'oxyde de chlore. Sursaturée par l'ammoniaque et traitée par le sulfate de magnésie, on obtient de l'arséniate ammoniaco-magnésien, qui est recueilli, lavé avec de l'eau ammoniacale, et enfin séché et calciné.

Thenard père, qui, dans ses intéressantes recherches sur l'arsenic des eaux minérales de l'Auvergne, a contrôlé quelques-uns des procédés précédents, a trouvé que celui de M. Filhol et le dosage de l'arsenic à l'état métallique sous la forme d'anneau arsenical, ne laissaient rien à désirer. Comme la réussite de cette seconde opération dépend surtout du soin que l'on a apporté pendant le dégagement de l'hydrogène arsénié, nous allons faire connaître les précautions que l'illustre savant recommande.

1. Thenard, *Annales de chimie et de physique*, 1854, t. XLII, p. 485.

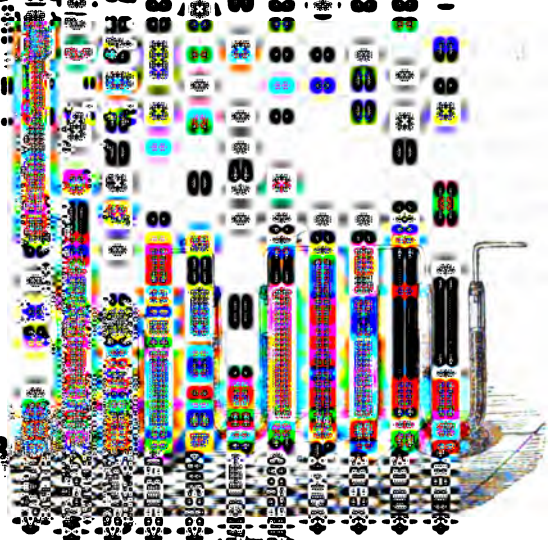
On transforme l'arsenic en hydrogène arsénié, dans l'appareil de Marsh, par l'acide sulfurique pur et le zinc distillé, et on décompose le gaz arsenical par la chaleur. Seulement, il faut que le tube soit de verre vert, assez étroit, protégé contre le feu par une lame de clinquant et porté au rouge naissant : il faut encore que l'opération soit conduite lentement, sans cela une petite partie d'hydrogène arsénié pourrait ne pas être décomposée. Il faut aussi introduire l'acide et la liqueur à analyser par un tube droit qui soit assez large pour que l'air s'en dégage aisément, et qui plonge presque au fond d'un petit tube en verre fermé à sa partie inférieure, d'un diamètre un peu plus grand que l'autre et d'environ 2 centimètres 1/2 de haut. Par ce moyen, on est sûr de ne perdre aucune bulle de gaz, et de pouvoir introduire les liqueurs, quand bien même elles contiendraient un léger dépôt en suspension.

L'objection la plus sérieuse à faire pour l'exactitude de quelques-uns des procédés que nous venons d'indiquer réside dans le choix de l'acide servant à dégager de l'hydrogène.

Nous croyons, pour cela, que l'acide chlorhydrique est préférable à l'acide sulfurique. En effet, lorsqu'on traite un résidu naturel ou artificiel d'eau minérale par l'acide sulfurique concentré, puis étendu d'eau, il se précipite, en outre de la silice gélatineuse, une grande quantité de sulfate de chaux. Quel que soit le lavage que l'on fasse subir à ce dépôt mixte, il reste toujours une certaine quantité d'arsenic interposé : il nous a été donné de voir, qu'après six lavages successifs par l'acide sulfurique concentré et par l'eau, le résidu dissous dans l'acide chlorhydrique fournissait encore des taches arsenicales par l'appareil de Marsh; aussi, dans ce genre d'analyse, traitons-nous les dépôts par l'acide chlorhydrique, qui, à part la silice, dissout tous les sels, et nous introduisons ensuite la liqueur dans l'appareil de Marsh. La quantité de matière organique, pourvu qu'on prenne un flacon à dégagement un peu grand, ne s'oppose en rien à la production du gaz hydrogène arsénié.

D'autre part, nous avons remarqué que c'est seulement en prolongeant pendant longtemps le dégagement de l'hydrogène, que l'on parvenait à enlever du résidu salin les dernières portions d'arsenic à l'état d'hydrogène arsénié.

[illegible] uivons le plus
[illegible] z rigoureuse.



[illegible] à deux tubu-
[illegible] de l'eau avec
[illegible] on est relié à
[illegible] en U qui con-
[illegible] acide nitrique
[illegible]
[illegible] l'acide chlor-
[illegible] tube à enton-
[illegible] ne de manière
[illegible] erse l'acide ni-
[illegible] arsénieux ou
[illegible] ant continu d'hy-
[illegible] on verse leur
[illegible] est lavé avec
[illegible] ique, sont éva-
[illegible] dans une très-

petite quantité d'eau; on y ajoute de l'ammoniaque, de l'acide acétique, et une solution concentrée de nitrate ou d'acétate d'urane en léger excès.

Si la quantité d'arsenic est notable on voit aussitôt se former dans la liqueur maintenue alcaline un précipité volumineux, jaune vif, d'arséniate d'urane.

On place la capsule sur un bain de sable chauffé vers 100 + 0 et le précipité est séché jusqu'à ce qu'il soit déshydraté. Par ce moyen il a diminué beaucoup de volume et on peut le laver facilement par décantation afin de lui enlever tout le sel soluble d'urane en excès.

On chauffe ensuite la capsule à une température élevée et on obtient, comme résidu, de l'arséniate d'urane dont la composition se représente par :

$$AS\,O^5 + 2\,(U^2O^3).$$

le poids de l'arséniate sert à déterminer la proportion de l'arsenic qui était contenu dans l'eau à l'état d'arséniate alcalin.

Après des expériences comparatives, nous considérons le dosage de l'arsenic par l'arséniate d'urane comme plus exact que le dosage de ce corps par l'arséniate ammoniaco-magnésien.

# CHAPITRE XXV

## SÉPARATION ET DOSAGE DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE

C'est toujours à l'état de chlorure double de platine et de potassium que l'on dose la potasse. Dans les eaux douces, l'analyse ne constate pas au delà de quelques centigrammes de potasse pour un litre; aussi, afin d'obtenir un résultat concluant, convient-il d'opérer avec quatre ou cinq litres de liquide.

Pour les eaux minérales, le volume de l'eau à soumettre en expérience varie selon la somme des matières salines qu'elles contiennent. Il suffit d'un litre ou deux, le plus ordinairement,

pour avoir un poids raisonnable de chlorure de platine et de potassium.

100 ou 200 centimètres cubes d'eau de mer sont nécessaires pour ce genre d'analyse.

Les eaux sont concentrées à une douce chaleur au tiers ou au quart de leur volume. On y ajoute de l'eau de baryte en excès et on les concentre de nouveau. Dans cette opération, les carbonates, sulfates, phosphates alcalins, sont transformés en oxydes et en carbonate, sulfate et phosphate de baryte, et il se précipite en même temps de l'oxyde de fer et de l'oxyde de manganèse : on jette le mélange sur un filtre et on arrose à plusieurs reprises le dépôt avec de l'eau tiède, afin d'en séparer les dernières portions d'alcalis caustiques La liqueur filtrée est additionnée de carbonate d'ammoniaque qui précipite l'excès de baryte. Si, par hasard, ce réactif ne troublait pas la solution, on aurait acquis la preuve que l'on n'a pas ajouté de l'eau de baryte en assez grande quantité; on ferait donc bouillir de nouveau la liqueur avec de l'eau de baryte. Lorsque le carbonate d'ammoniaque ne la précipite plus, on enlève par le filtre le carbonate de baryte qui s'est formé, et on fait évaporer jusqu'à siccité la solution des carbonates de potasse et de soude avec un léger excès d'acide chlorhydrique qui convertit ces sels en chlorures de potassium et de sodium : ordinairement le mélange est imprégné d'une petite quantité de silice que l'on isole en reprenant le résidu par l'eau. La partie liquide qui s'écoule est mise dans un creuset de platine taré, et évaporée au bain de sable à siccité. Le mélange des chlorures est ensuite chauffé au rouge jusqu'à la fusion : en portant le creuset sur le plateau de la balance on apprécie leur proportion.

Une fois que l'on connaît le poids des chlorures de sodium et de potassium, on les dissout dans une petite quantité d'eau, et la solution qui en résulte, filtrée, est concentrée à siccité, au bain de sable d'abord, au bain-marie ensuite, avec un excès de chlorure de platine. Le résidu salin, broyé avec de l'alcool à 86° C. est versé dans un flacon bouché à l'émeri. On agite de temps en temps, on renouvelle l'alcool, et dès que le précipité ne cède plus rien à ce véhicule, on recueille, sur un filtre taré, le chlorure double de platine et de potassium ; le chlorure

double de platine et de sodium s'étant dissous en totalité dans l'alcool.

Le sel platinico-potassique est encore lavé sur le filtre avec de l'alcool concentré et enfin placé dans l'étuve à huile, chauffée à 120 degrés, jusqu'à ce que la balance n'accuse plus de perte. Du poids du chlorure de platine et de potassium on déduit, ainsi que nous l'indiquons aux calculs, le poids de la potasse.

Il est de la plus grande importance d'ajouter un excès de chlorure de platine dans le mélange des chlorures de sodium et de potassium, sans cela le précipité insoluble dans l'alcool consiste en chlorure double de platine et de potassium et en chlorure de sodium qui, comme le premier, est insoluble dans ce véhicule.

La soude est le seul élément des eaux que l'on dose par différence, et toujours dans le même temps que la potasse.

Nous avons dit précédemment, que les chlorures de potassium et de sodium étaient chauffés jusqu'à fusion dans le creuset de platine taré. Le poids de ces sels étant déterminé, et la potasse en ayant été séparée et pesée, on soustrait du poids primitif la potasse, que l'on transforme par le calcul en chlorure. La différence indique la proportion du chlorure de sodium et partant celle de la soude.

Le sodium est le métal que l'on découvre avec le plus de facilité par l'analyse spectrale. $\frac{1}{3000000}$ de milligramme de chlorure de sodium donne une raie jaune brillante à la place D. du spectre.

## CHAPITRE XXVI

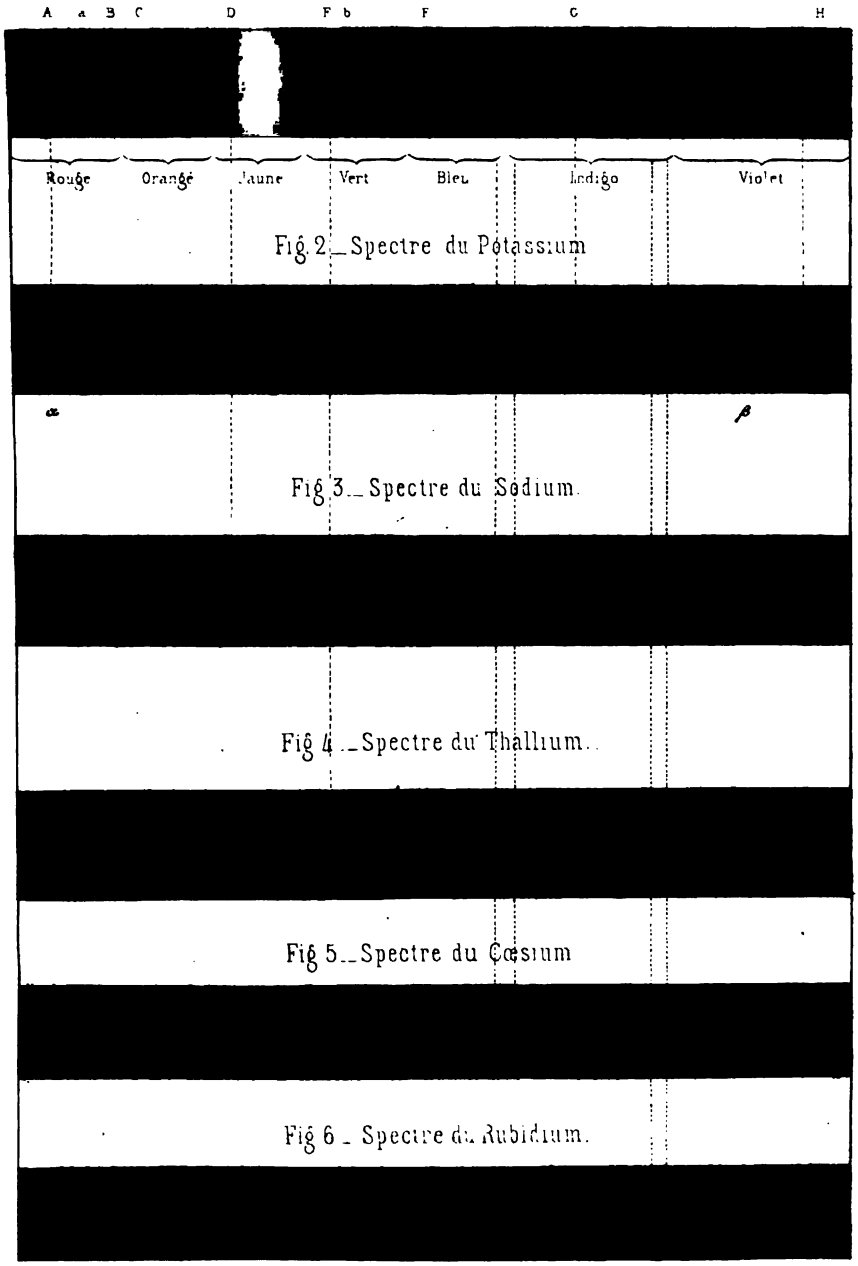
### RECHERCHE DU CŒSIUM ET DU RUBIDIUM

(Analyse spectrale.)

Il y a une dizaine d'années, la chimie s'est enrichie d'une nouvelle méthode analytique qui a eu pour l'hydrologie des conséquences de la plus grande importance, puisqu'elle a permis de découvrir trois corps simples dont la diffusion dans

# RAIES DE FRAUNHOFER

Fig 1 _ Spectre solaire (partie lumineuse)



la nature, et partant dans les eaux, paraît considérable : la coloration particulière des raies du spectre solaire, en un mot de l'analyse spectrale.

Voici d'abord les principes de ce genre d'analyse :

Tout le monde sait que lorsqu'un faisceau de lumière blanche tombe sur un prisme, il cesse, à sa sortie, d'être cylindrique, et les divers rayons qui le composent, acquièrent des couleurs qui varient selon leur refrangibilité. C'est là le spectre solaire dont les principales couleurs sont le *rouge*, l'*orange*, le *jaune*, le *vert*, le *bleu*, l'*indigo* et le *violet*.

Si, à l'aide d'appareils grossissants, on examine ce spectre, on observe qu'il est un assemblage de bandes lumineuses de couleurs différentes, séparées entre elles par une multitude de raies obscures parallèles aux arêtes du prisme. Ce sont les raies de Fraünhofer, disséminées inégalement sur toute la longueur du spectre, mais dont la position ne change jamais lorsque les rayons lumineux viennent directement du soleil. Fraünhofer qui a compté plus de 600 de ces raies a désigné les principales par les lettres successives de l'alphabet A. B. C. D... H.

Mais au lieu de la lumière solaire, si le rayon lumineux est produit par une lumière artificielle, comme celle d'un bec de gaz ou d'un courant électrique, et si dans ce rayon on interpose certaines matières volatiles, le spectre qui en résulte est continu et le passage d'une teinte à l'autre s'y fait par degrés insensibles.

Chaque matière détermine des raies particulières, qui, à leur tour, ne varient pas quant à leur couleur et à leur position sur l'échelle du spectre. Ainsi, la flamme d'un bec de gaz dans laquelle il n'existe aucune matière minérale ou autre fournit toujours un spectre où l'on ne remarque aucune raie ni brillante ni obscure, mais si, à l'aide d'un fil de platine, on introduit dans cette flamme la plus minime quantité d'un sel de soude on voit aussitôt se dessiner une bande lumineuse jaune qui n'appartient qu'au sodium et qui occupe toujours la même place sur le spectre, c'est-à-dire la raie obscure D. Disons en passant qu'il est même rare d'avoir une flamme quelconque qui ne produise pas la raie jaune du sodium tellement les sels de cet alcali sont répandus dans l'atmosphère. Nous signalerons plus loin le moyen que M. Janssen a indiqué pour se garantir

de la bande de sodium pendant les observations spectroscopiques.

Si, au lieu de sels de soude, on se sert de sels de potasse, de lithine, de chaux, de baryte, de strontiane et même de certains métaux comme le fer, le magnésium et le nickel, on remarque encore des raies spéciales à chacun de ces corps et qui se représentent toujours au même point du spectre.

Telle est la méthode analytique dont la précision étant bien reconnue à l'avance a permis à MM. Kirchhoff et Bunsen de découvrir le cœsium et le rubidium dans plusieurs eaux minérales de l'Allemagne et, quelques années après, à M. Crookes, le thallium dans un dépôt sélénifère du Hartz.

Les appareils dont on se sert pour ce genre d'analyse portent le nom de spectroscopes : leur nombre, leurs descriptions détaillées ainsi que leur installation et leur maniement appartiennent trop aujourd'hui, grâce aux beaux travaux de M. L. Grandeau [1], au domaine de la chimie analytique générale, pour que nous les fassions connaître d'une manière spéciale dans cet ouvrage. Nous signalerons seulement les points de cette méthode analytique qui intéressent le plus l'hydrologie.

Nous nous contenterons, par exemple, de faire connaître les spectres des métaux les plus répandus, comme ceux du potassium et du sodium, et ensuite les spectres des métaux qui ont été récemment découverts dans les eaux minérales tels que le cœsium, le rubidium et le thallium.

Nous avons dit plus haut que M. Janssen avait trouvé le moyen d'éviter la formation de la raie du sodium pendant l'analyse spectrale ; voici comment ce physicien lève cette difficulté.

Et d'abord, M. Janssen a observé que la raie jaune du sodium s'apercevait presque toujours dans la partie bleue et transparente de la flamme d'un bec de gaz, et qu'on ne la retrouvait plus dans la partie la plus lumineuse, à cause de l'abondance des rayons qui avoisinent la raie du sodium dans cette région.

On dirigera, dit-il [2], le spectroscope sur la partie la plus brillante de la flamme, de manière à obtenir un spectre brillant et

1. Voy. Louis Grandeau, *Instruction pratique de l'analyse spectrale*, Paris, in-8.
2. *Journal de pharmacie et de chimie*, 1870, 4e série, t. XVI, p. 328.

continu dans lequel la raie du sodium n'apparaisse pas sensiblement. On prendra un fil de platine qui aura été préalablement porté au rouge dans une flamme pendant quelques minutes, pour le débarrasser de toute poussière salée, et, avec ce fil, on portera une goutte de la solution à essayer dans la flamme du spectroscope. En cet instant, si la liqueur contient un composé du sodium réductible par les flammes, la raie D. apparaîtra immédiatement. On peut rendre aussi peu apparente qu'on voudra la raie du sodium en employant les parties les plus brillantes des flammes, ou même en plaçant entre le spectroscope de la flamme d'essai une ou deux flammes auxiliaires qui rendront la raie D. encore moins perceptible. Dans ce dernier cas, il faudra employer du sel en assez grande quantité dans la flamme d'essai pour voir apparaître la raie D. dans le spectroscope. Si, au contraire, la liqueur ou le corps à essayer contient fort peu du composé, on pourra employer une partie plus transparente de la flamme; dans tous les cas, il sera prudent de faire des expériences comparatives avec les fils de platine et de l'eau distillée, pour s'assurer que les raies qui apparaissent sont bien dues à la substance qu'on analyse.

M. Janssen pense que le spectroscope peut servir à déterminer exactement la proportion des matières qui donnent dans les flammes une émission lumineuse spécifique, tels que le rubidium, le cœsium et le thallium. Pour cela, on fait des solutions titrées et on détermine pour chaque liquide le nombre de flammes nécessaires pour ramener la raie qui s'est produite au même degré de visibilité. Par ce moyen, on obtient une relation qui indique la richesse de la solution employée.

M. Janssen considère que l'on peut encore doser une matière quelconque par le spectroscope par le temps que la substance solide met à se volatiliser. « Si, dit-il, on place successivement dans une flamme des fils de platine trempés dans des solutions sodiques diversement riches, on constate que, non-seulement l'abondance de la lumière jaune augmente avec la richesse de la solution, mais en outre que le temps pendant lequel cette lumière jaune persiste, dans la flamme, croît aussi dans les mêmes circonstances : on cherche ensuite expérimentalement la relation qui existe entre le temps qu'une solution

donnée exige pour être entièrement volatisée et sa richesse en substance sodique »

Les méthodes signalées par M. Janssen, on le comprend déjà, sont d'une délicatesse extrême, et de plus ne peuvent produire que des résultats approximatifs, mais nous avons l'espoir, qu'avec une longue pratique, elles indiqueraient d'une manière assez exacte la richesse des matières soumises à ce genre d'observation.

La recherche du cœsium et du rubidium s'exécute de la manière suivante.

Mais d'abord nous devons dire que ces métaux n'existent généralement dans les eaux qu'en quantité infinitésimale par rapport aux autres principes minéralisateurs ; c'est seulement en opérant avec le produit de la concentration d'un très-grand volume de liquide que l'on parvient à les découvrir avec chance de certitude.

Leur séparation est fondée sur le peu de solubilité dans l'eau même bouillante, de leurs chlorures doubles platiniques, comparativement à la solubilité du chlorure double de platine et de potassium.

L'eau minérale arrivée à un certain état de concentration est traitée par un léger excès de carbonate d'ammoniaque afin d'en précipiter la plus grande partie de la chaux et de la magnésie que l'on sépare par la filtration ; on continue alors l'évaporation du liquide jusqu'à siccité, et le résidu qui en résulte, généralement coloré en brun par de la matière organique, est additionné d'acide chlorhydrique concentré avec lequel on le laisse digérer au bain de sable ; puis, on délaye le mélange dans une petite quantité d'eau chaude, on sépare ainsi la totalité de la silice, et la solution est ramenée par la concentration jusqu'au point où elle va commencer à produire des cristaux de sulfates et de chlorures. Lorsqu'elle est refroidie et filtrée, on y ajoute un grand excès de bichlorure de platine qui produit aussitôt un abondant précipité composé de chlorure double de platine et de potassium, et de chlorures doubles de platine, de cœsium et de rubidium.

Ce précipité est traité par l'eau bouillante en petite quantité à la fois, tant que les eaux de lavage en sortent colorées en jaune vif, et l'on ne cesse cette opération que lorsque le liquide ne possède plus qu'une teinte jaunâtre persistante.

Du reste on reconnaît que le chlorure double de platine et de potassium a été complétement éliminé en essayant de temps en temps le précipité au spectroscope ; si l'on remarque la raie rouge du potassium vers la raie A, du spectre de Fraünhofer, on continue les lavages à l'eau chaude.

Mais si le dépôt est pur, on voit d'abord vers le milieu du spectre entre les raies F et G, deux bandes d'un beau bleu violacé qui indiquent la présence certaine du cœsium ; puis deux autres bandes d'une couleur rouge intense qui sont placées un peu à droite de la raie G, du spectre de Fraünhofer, dans ce second cas, elles sont dues au rubidium.

L'analyse spectrale repousse jusqu'à ses dernières limites les phénomènes des réactions chimiques, et le temps n'est pas éloigné où, grâce à cette ingénieuse méthode, aucun corps simple de la nature ne pourra échapper à l'investigation du chimiste : c'est ainsi que MM. Kirchhoff et Bunsen ont pu déceler la présence à peu près constante de la lithine dans toutes les eaux minérales, et qu'elle a servi à faire découvrir la nature des métaux qui font partie de l'atmosphère du soleil. Voici un exemple de la sensibilité de ce nouveau mode d'analyse physico-chimique.

| MÉTAL. | SEL EMPLOYÉ. | POIDS DU SEL appréciable à l'œil. |
|---|---|---|
| Sodium. | Chlorate de soude. | 0,0000003 mg |
| Lithium. | — de lithine. | 0,000009 |
| Calcium. | Chlorure de calcium. | 0,00001 |
| Cœsium. | — de cœsium. | 0,00005 |
| Strontium. | — de strontium. | 0,00006 |
| Rubidium. | — de rubidium. | 0,0002 |
| Potassium. | — de potassium. | 0,001 |
| Baryum. | Chlorate de baryte. | 0,001 |

Voilà pour l'analyse qualitative.

Les chloro-platinates de cœsium et de rubidium n'étant pas tout à fait insolubles dans l'eau, et, d'autre part, les propriétés chimiques de ces deux sels ayant la plus grande analogie, leur analyse quantitative n'est jamais d'une exactitude rigoureuse :

nous allons cependant faire connaître les procédés qui ont été décrits à cette occassion.

Le mélange des chlorures platiniques de cœsium et de rubidium est converti en carbonates en le traitant par l'acide nitrique et en faisant chauffer ces nitrates avec l'acide oxalique. La solution très-concentrée est ensuite versée dans un flacon qui contient de l'alcool anhydre. Ce véhicule ne dissout que le carbonate de rubidium que l'on sépare du carbonate de cœsium insoluble.

H. Rose ne considère pas ce procédé comme suffisamment sûr parce que les oxydes de cœsium et de rubidium se convertissent très-facilement en sels doubles qui sont plus solubles dans l'alcool que leurs sels simples.

M. Bunsen, tenant compte de cette remarque, a imaginé un autre procédé qui consiste à transformer les chloro-platinates de cœsium et de rubidium en sulfates qu'il décompose ensuite par l'eau de baryte. On obtient ainsi une solution d'oxydes de cœsium et de rubidium dont on prend le cinquième seulement que l'on fait bouillir dans une capsule d'argent avec du carbonate d'ammoniaque. Si on ajoute ensuite de l'alcool à ce mélange, le véhicule dissout une partie de l'hydrate d'oxyde de cœsium, et laisse, comme résidu, le carbonate de rubidium qui retient cependant une notable proportion de cœsium. Cette opération est répétée cinq à six fois en employant aussi peu d'alcool que possible pour opérer la dissolution, et l'oxyde de cœsium est exempt d'oxyde de rubidium.

H. Rose, auquel nous empruntons la description de ce mode opératoire, fait remarquer qu'il est difficile d'obtenir une séparation même approximative des deux métaux, mais ce qui rend cette analyse encore plus délicate c'est que lorsqu'on traite par le bichlorure de platine un résidu d'eau minérale, le chlorure de calcium qu'il peut encore retenir dissout assez facilement les chloro-platinates de cœsium et de rubidium. C'est pour ce motif que nous conseillons d'ajouter du carbonate d'ammoniaque vers la fin de la concentration de l'eau minérale pour en précipiter la chaux et la magnésie.

# CHAPITRE XXVII

## RECHERCHE DU THALLIUM

Le caractère distinctif du thallium est de produire avec le spectroscope une raie unique d'un beau vert située un peu à gauche de la raie E du spectre de Fraünhofer. Suivant M. Lamy il suffit de $\frac{1}{50000}$ de milligramme de ce nouveau métal pour produire une raie très-visible.

Cependant, d'après Nicklès, le thallium engagé dans une grande quantité de chlorure de sodium ne posséderait pas la propriété de colorer la flamme en vert et de développer la raie spectrale caractéristique, aussi donne-t-il le conseil de le dégager préalablement de sa gangue sodique par l'iodure de potassium qui donne un précipité jaune d'iodure de thallium peu soluble dans l'eau.

On peut encore se servir du bichlorure de platine qui, ajouté dans le résidu d'une eau minérale en quantité insuffisante, précipite les chlorures de potassium, de cœsium, de rubidium et de thallium. Ce précipité, chauffé 5 à 6 fois avec trois volumes d'eau afin d'isoler le chloro-platinate de potasse et examiné au spectroscope, indique la raie du thallium avec celles du cœsium et du rubidium.

Un autre moyen de séparer le thallium contenu dans une grande quantité d'une eau mère quelconque consiste à le précipiter au moyen d'une lame de zinc, et en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique; le dépôt noir qui se forme est ensuite examiné au spectroscope. Ce dernier procédé est celui qui fournit les résultats les plus satisfaisants.

L'histoire chimique du thallium est de date trop récente pour qu'on ait songé à doser ce corps d'une manière exacte.

# CHAPITRE XXVIII

## RECHERCHE ET DOSAGE DE L'AMMONIAQUE

L'ammoniaque existe généralement en si petite quantité dans les eaux de toute nature, qu'aucun réactif ne permet d'en déceler la présence sans qu'elles aient été préalablement soumises à l'ébullition dans un appareil distillatoire avec un alcali fixe (potasse ou soude caustique).

Le produit de la distillation, reçu dans de l'eau refroidie avec de la glace, possède les caractères suivants : il ramène au bleu le papier de tournesol rougi, répand une odeur caractéristique, colore en bleu céleste quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre qu'on y verse, et enfin sature les acides.

Cette opération, si simple en apparence, a besoin cependant d'être conduite avec soin. Ainsi, il est important de n'ajouter l'alcali fixe qu'en léger excès, afin de déplacer l'ammoniaque et de prolonger le moins possible l'ébullition du liquide, l'ammoniaque se trouvant toujours dans les premiers produits distillés. Sans ces précautions, et lorsqu'on traite des eaux minérales très-riches en matière organique azotée, on s'expose à former de l'ammoniaque aux dépens de cette dernière. Pour éviter cette chance d'erreur, nous remplaçons toujours la potasse ou la soude par un lait de chaux caustique qui déplace aussi bien l'ammoniaque de ses combinaisons, et qui, de plus, réagit d'une manière moins profonde sur la matière organique azotée. Voici le procédé que nous mettons en pratique et qui nous a toujours donné le résultat le plus satisfaisant.

Afin d'obtenir une quantité pondérable d'ammoniaque, nous évaporons plusieurs litres d'eau au quart de leur volume, avec un très-léger excès d'acide chlorhydrique. Le liquide est versé dans le ballon A (fig. 41), qui communique par un tube recourbé avec le flacon à trois tubulures B. Un autre tube droit de même forme et de même calibre part du flacon B et rejoint le flacon C; dans ces deux vases, on met une couche de 5 à 6 centimètres d'acide chlorhydrique très-étendu d'eau (au centième par exemple), que l'on maintient à une basse tempéra-

[illegible] à entonnoir
[illegible] -épais, et on
[illegible] age et sature
[illegible], puis dans le
[illegible] constate s'ils
[illegible] chlorure de
[illegible] able modéré-

[illegible] placé dans un
[illegible] her à parties
[illegible] latine et sont
[illegible] t d'ammonia-
[illegible] le poids à l'a-
[illegible] séché jusqu'à
[illegible] ids du chloro-
[illegible] ammoniaque.
[illegible] er le sel dans
[illegible] ne métallique
[illegible] ff, le poids de

[illegible] dosage d'une
[illegible] le; aussi est-
[illegible] atoires : voici

[illegible] s de capacité
[illegible] traversé par

deux tubes, dont l'un droit, en pénétrant jusqu'à 2 ou 3 millimètres du fond du ballon, sert à introduire l'eau à distiller et à la retirer après la distillation. Le second tube conduit la vapeur dans un réfrigérant dont le serpentin et le manchon sont en verre, et le liquide qu'elle fournit par condensation est recueilli dans des fioles portant un trait qui indique une certaine capacité de 50, 100 ou 200 centimètres cubes. Tous les bouchons de cet appareil sont recouverts de caoutchouc et parfaitement assujettis.

L'eau est introduite dans le ballon au moyen d'un petit entonnoir. Lorsque les $\frac{8}{10}$ ou $\frac{9}{10}$ de l'eau qui doit être distillée ont pénétré dans le ballon, on verse quelques centimètres cubes d'une dissolution alcaline faite avec une quantité connue d'hydrate de potasse, que l'on a calcinée au rouge avant de la dissoudre, puis on ajoute le reste de l'eau pour entraîner la dissolution alcaline, et l'on bouche l'orifice du tube ; on procède alors à la distillation, en ayant soin que l'ébullition soit assez forte et bien soutenue.

Le liquide distillé est reçu dans des fioles jaugées comme nous l'avons dit, et l'on n'arrête l'opération qu'autant que l'on a recueilli les $\frac{2}{3}$ de l'eau soumise à la distillation.

L'opération terminée, et bien avant que le résidu soit refroidi, on le retire du ballon en adaptant un siphon au tube droit qui a servi à le remplir et en soufflant à l'extrémité inférieure du serpentin, au moyen d'un tube recourbé que l'on y adapte dans ce but. De cette manière, on peut très facilement recharger l'appareil sans le démonter.

L'ammoniaque, une fois isolée des combinaisons dans lesquelles elle se trouvait engagée au sein de l'eau mise en expérience, est dosée par la méthode alcalimétrique des volumes de Descroizilles, perfectionnée par Gay-Lussac

On dose l'ammoniaque en introduisant dans la liqueur ammoniacale obtenue un volume déterminé d'acide sulfurique titré de telle manière que 100 centimètres cubes de cet acide contiennent 6 gr, 125 d'acide monohydraté, c'est-à-dire la proportion qui sature 2 gr, 120 d'ammoniaque, et que, par conséquent, 18 centimètres cubes équivalent à 0 gr, 212 de cet alcali. Connaissant l'acide réel obtenu dans l'eau acidulée employée, on cherche quel est le volume d'une liqueur alcaline également

titrée qui est nécessaire pour compléter la saturation de l'acide qui a été commencée par l'ammoniaque dont il s'agit d'établir la proportion.

La liqueur alcaline est préparée en dissolvant de la potasse à la chaux dans l'eau distillée, de manière à obtenir une alcalinité suffisante pour que 33 centimètres cubes correspondent à 10 centimètres cubes de la liqueur acide.

Les titres des dissolutions acide et alcaline une fois établis, il est très-simple de déterminer la proportion d'ammoniaque renfermée dans un liquide, pourvu que cet alcali soit à l'état caustique. Dans ce liquide, en effet, on introduit 10 centimètres cubes d'acide normal, on colore par le tournesol et on ajoute autant d'alcali qu'il en faut pour faire virer la couleur rouge au bleu.

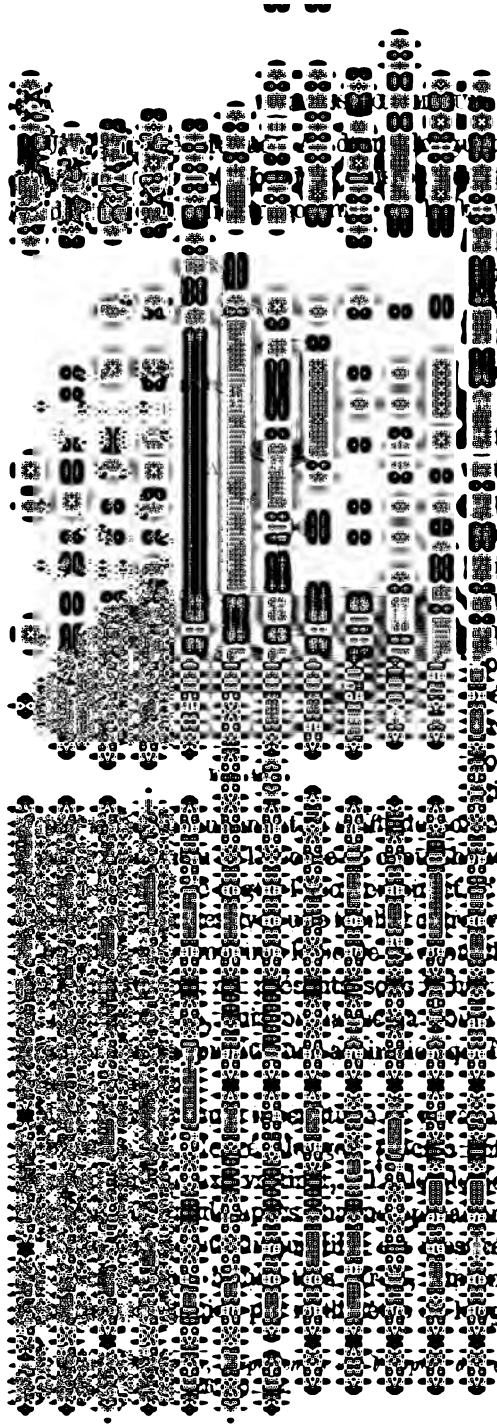
Supposons que le titre de la dissolution alcaline soit 33cc 2, et que, après avoir été mêlés avec le liquide ammoniacal, les 10cc d'acide normal exigent 13cc 5 de dissolution alcaline pour être saturés, on obtiendra de la manière suivante le volume de l'acide qui a été saturé par l'ammoniaque, et, par suite le poids de cet alcali.

| | |
|---|---|
| 10 cc. d'acide normal exigeaient. . . . . | 33cc,2 d'alcali. |
| Après l'action de l'eau ammoniacale il n'a exigé que. . . | 13, 5 |
| Différence . . . . . | 19, 7 |

Or, en faisant la proportion :

33cc 2 d'alcali : 10cc d'acide : : 19,cc 7 d'alcali : X acide. On voit que X = 5cc 934, qui représentent la proportion d'acide qui a été saturée par l'ammoniaque; et comme 10cc d'acide équivalent à 0 gr, 212 d'ammoniaque, il est facile de reconnaître que 5cc, 934 équivalent à 0 gr, 1258 de cet alcali.

M. Hervé Mangon considère que la burette de Gay-Lussac, qui sert au dosage volumétrique de l'ammoniaque, est trop courte, ce qui rend les divisions trop petites et leurs fractions trop difficiles à apprécier. Pour remédier à cet inconvénient, il a imaginé un appareil dans lequel la burette est fixe et dont on détermine l'écoulement du liquide en exerçant une légère pression sur une boule en caoutchouc. En voici du reste la figure (42) et la description.



r indéterminée, est
etit tube de laiton B.
ette par un tube de
utchouc D. Au bas
tube de laiton on a
é une petite boule
use en caoutchouc
i communique avec
urette. Cette petite
le porte à sa partie
périeure un trou d'ai-
lle. Si l'on pose le
igt sur ce trou et que
n presse la boule,
r qu'elle contient se
mprime et le liquide
ontenu dans la burette
élève dans la petite
anche et s'écoule par
on extrémité. Pour
re cesser la pression,
ver le doigt qui bou-
c. Ce mécanisme très-
diminuer à volonté le
dinaire. Pour remplir
houc, on pose le doigt
un vase G contenant
reprendre sa forme
ait pénétrer le liquide

xe dans la lecture de
té une petite lunette,
aquelle il observe la
n.

é à l'aide de pipettes
nant moins de 2 milli-
gueur de tige [1].

# CHAPITRE XXIX

## RECHERCHE ET DOSAGE DE LA LITHINE

Les sels de lithium donnent au spectroscope deux raies très-tranchées dont l'une est aussi brillante que celle du sodium, mais plus fugace que cette dernière, en raison de la plus grande volatilité des sels de lithine dans la flamme de l'appareil : la première, jaune très-faible, est située entre les lettres C et D ; et la deuxième, rouge et brillante, occupe le milieu des lettres B et C du spectre. On peut ainsi reconnaître $\frac{1}{10}$ de milligramme de carbonate de lithine par ce moyen.

Si la lithine est engagée en quantité très-minime dans une grande quantité de résidu salin, on a tout intérêt à l'en dégager. Pour cela, on traite le résidu par de l'acide sulfurique en léger excès de manière à produire du sulfate de chaux insoluble et des sulfates de potasse, de soude, de magnésie, de lithine, etc.

La solution acide de ces sels est évaporée jusqu'à siccité et le résidu est traité par l'alcool qui dissout le sulfate de lithine. Cette teinture alcoolique évaporée à son tour jusqu'à siccité fournit une faible quantité de matière que l'on examine au spectroscope.

Voilà pour l'analyse qualitative.

La lithine se dose presque toujours au moyen de la combinaison qu'elle forme avec l'acide phosphorique.

Les sels solubles de cette base, traités par le phosphate de soude, donnent, à froid, un précipité peu volumineux, qui se produit avec lenteur ; mais si on ajoute préalablement dans la solution quelques gouttes d'ammoniaque, afin de lui communiquer une réaction franchement alcaline, et si on la fait bouillir, on obtient immédiatement un dépôt blanc, cristallin, lourd, qui renferme toute la lithine dissoute.

Jusqu'à ces dernières années, on avait considéré le sel qui se forme ainsi comme un phosphate double de lithine et de soude, de composition variable, à ce point que, suivant M. Rammelsberg, il ne pouvait être utilisé pour le dosage de la lithine. Mais

M. Mayer a vu depuis qu'il se produisait, dans cette circonstance, un phosphate tribasique de lithine exprimé par la formule 3 Li 0, Ph $0^5$, et qui, avec certaines précautions que ce chimiste indique, peut être employé avec avantage pour la détermination de cette base.

Voyons maintenant comment on sépare le phosphate de lithine des eaux minérales, puisque c'est seulement dans celles-ci que la lithine a été reconnue avec le plus de certitude.

On commence par faire concentrer au quart environ un volume quelconque d'eau minérale (soit 3 ou 4 litres) avec la centième partie de son poids primitif de carbonate de soude pur. On sépare le précipité de carbonates terreux et d'oxydes métalliques qui se forme, et le liquide, sursaturé par l'acide chlorhydrique, est évaporé jusqu'à siccité. Le résidu, composé de chlorures et de sulfates alcalins, est broyé avec soin et épuisé à froid par l'alcool absolu qui dissout facilement le chlorure de lithium avec une petite quantité de chlorures de sodium et de potassium. La partie indissoute est constituée par la plus grande partie de ces sels, qu'avec les sulfates alcalins on a intérêt à éliminer pour la réussite de l'analyse. La liqueur alcoolique est exposée au bain-marie jusqu'à la volatilisation du véhicule : on y ajoute de l'eau distillée, quelques gouttes d'une solution de soude caustique, de l'ammoniaque en même proportion, et enfin du phosphate de soude. On laisse le mélange digérer à une douce chaleur pendant une journée, on recueille le précipité et on le lave avec de l'eau contenant son volume d'ammoniaque, afin d'entraîner les sels de soude et de potasse qui se sont interposés dans le dépôt. Le phosphate de lithine est ensuite calciné au rouge dans un creuset de platine et dosé comme un sel tribasique.

Le phosphate de lithine se dissout dans 2539 parties d'eau pure et froide, et dans 3920 d'eau ammoniacale.

Dans ces derniers temps, M. Frédéric Wurtz ne trouvant pas dans le mode de dosage indiqué par M. Mayer toute l'exactitude désirable l'a modifié de la manière suivante.

On évapore environ 15 litres d'eau au dixième de leur volume et on filtre pour enlever les matières terreuses (carbonate, sulfate de chaux, etc.,) qui se sont déposées.

A la liqueur filtrée, on ajoute un léger excès de carbonate de

soude chimiquement pur, qui précipite le reste des matières terreuses.

Evaporant alors à siccité pour donner l'insolubilité complète au carbonate calcaire qui existe encore dans l'eau, on reprend par l'eau bouillante et on filtre bouillant dans une capsule placée au bain-marie. Le carbonate de lithine est soluble dans ces conditions.

Au liquide filtré et chaud on ajoute du phosphate de soude pur qui précipite la lithine à l'état de phosphate. On évapore de nouveau à siccité, pour rendre complétement insoluble le phosphate de lithine, on reprend par l'eau froide et on jette sur un filtre taré pour connaître le poids du phosphate.

On s'assure que le précipité de phosphate de lithine ne retient pas de phosphate de chaux de la manière suivante.

Le phosphate de lithine est redissous dans l'acide sulfurique pur et dilué ; pour cela, la quantité d'acide à employer est calculée d'après le poids du phosphate.

Il se forme ainsi du sulfate et du phosphate acide de lithine, mélangés à du sulfate et à du phosphate acide de chaux, si le phosphate de lithine renfermait du sel de chaux.

Cette dissolution, traitée par de l'acétate de plomb neutre, donne un précipité de sulfate et de phosphate de plomb, et retient en dissolution de l'acétate de lithine, de l'acétate de chaux, en supposant la lithine impure, et l'excès d'acétate de plomb que l'on précipite après avoir filtré la liqueur par un courant d'hydrogène sulfuré.

On sépare le sulfure de plomb, et la liqueur filtrée est évaporée à sec. Traitant alors le résidu d'acétate de lithine par de l'acide sulfurique pur et étendu, on évapore de nouveau au bain-marie. Le sulfate de lithine sec est alors repris par l'alcool bouillant, qui ne dissout pas le sulfate de chaux s'il y en avait encore dans le produit.

On évapore la solution alcoolique de lithine qui laisse un résidu de sulfate de lithine dont le poids, si le phosphate de lithine obtenu précédemment était pur, doit être proportionnel au poids du phosphate.

# CHAPITRE XXX

## RECHERCHE ET DOSAGE DE LA STRONTIANE

L'analyse spectrale est le moyen le plus sûr de découvrir la strontiane dans les eaux, mais seulement au point de vue qualitatif.

Pour cela, les dépôts naturels ou les résidus artificiels des eaux sont traités par l'acide chlorhydrique et, après avoir isolé la silice en faisant évaporer le liquide jusqu'à siccité, on reprend le résidu par la plus petite quantité possible d'alcool ; la solution alcoolique abandonnée à elle-même laisse déposer un précipité qu'on lave de nouveau à l'alcool. En brûlant le petit filtre à l'extrémité d'un fil de platine, on obtient, dit M. Bunsen auquel nous empruntons ce procédé, un spectre qui présente, indépendamment des raies du calcium, les raies du strontium.

Les raies de ce métal sont au nombre de huit, six rouges, une orange et une bleue. La raie orange est accolée à la raie du sodium, mais les plus importantes sont les deux raies rouges situées entre les lettres B et C et la raie bleue placée au milieu des lettres F et C du spectre.

Le spectroscope permet facilement de reconnaître $\frac{1}{100000}$ de milligramme de chlorure de strontium.

On reconnaît encore la strontiane de la manière suivante.

Le dépôt d'eau minérale est séché et traité par l'acide chlorhydrique concentré afin d'en séparer la silice et les matières terreuses qu'il contient. La solution chlorhydrique est neutralisée par l'ammoniaque, précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, et les oxalates de chaux et de strontiane convertis en nitrates, et enfin ces sels sont dissous dans l'eau.

La liqueur est divisée en deux parties : dans la première, neutralisée exactement par l'ammoniaque, on verse une solution saturée de sulfate de chaux; on voit alors apparaître, après quelques instants, un dépôt blanc de sulfate de strontiane.

La seconde partie est évaporée à siccité dans une capsule de platine, et sur le résidu on verse de l'alcool concentré que l'on enflamme. La coloration pourpre qu'acquiert l'alcool en brû-

lant indique, d'une manière non douteuse, la présence de la strontiane.

On dose la strontiane par le procédé suivant : et d'abord cet oxyde se rencontre en si petite quantité que, pour obtenir un résultat satisfaisant, il est indispensable d'agir avec plusieurs litres de liquide. Voici le procédé qu'on suit habituellement :

On fait évaporer jusqu'à siccité trois, quatre ou cinq litres de l'eau à examiner. Le résidu, mis en digestion avec l'acide chlorhydrique, abandonne toute la silice qu'il renferme à l'état gélatineux et insoluble. La liqueur, filtrée, est additionnée d'un excès d'ammoniaque, puis d'oxalate d'ammoniaque, qui précipite des oxalates de chaux et de strontiane. Ces sels, parfaitement lavés et desséchés, sont placés dans un creuset de platine que l'on chauffe au rouge. Lorsque l'action de la chaleur a été assez prolongée, en un mot, lorsque l'acide oxalique a été complétement détruit, il reste une matière grisâtre, composée de chaux, de strontiane et d'une petite quantité de charbon provenant de la décomposition de l'acide oxalique. Ce mélange, délayé dans un peu d'eau, est dissous par l'acide nitrique en quantité strictement nécessaire pour produire des nitrates de chaux et de strontiane neutres. La liqueur, filtrée, est évaporée avec soin au bain de sable et à une température douce, jusqu'à ce que toute l'eau d'interposition et la plus grande partie de l'eau de combinaison aient été éliminées. Dès que la matière est en consistance pâteuse, on la met dans un flacon bouché à l'émeri et contenant de l'alcool absolu, additionné de son volume d'éther sulfurique. Ce liquide dissout tout le nitrate de chaux et laisse le nitrate de strontiane, qu'on jette sur un filtre et qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'alcool éthéré. On le dissout ensuite dans une petite quantité d'eau, et on verse dans la solution quelques gouttes d'acide sulfurique. Le sulfate de strontiane, lavé une ou deux fois seulement par décantation, est jeté sur un filtre, et chauffé au rouge dans un creuset de platine. Le poids du résidu indique, par le calcul, la proportion de la strontiane. Cette méthode donne un résultat assez satisfaisant, si les nitrates de chaux et de strontiane étaient parfaitement neutres, si on a eu le soin d'ajouter un excès d'alcool, et si on a laissé le mélange en digestion pendant plusieurs jours; en l'agitant de temps à autre. En négligeant quelques-

unes de ces précautions on court toutes les chances de doser, avec la strontiane, une notable proportion de chaux.

# CHAPITRE XXXI

## RECHERCHE ET DOSAGE DE LA BARYTE

Par l'analyse spectrale, le baryum est l'un des métaux qui offre le moins de sensibilité. Son spectre, qui est le plus compliqué des spectres des métaux alcalins ou alcalino-terreux, se distingue par deux raies vertes situées à côté de la lettre E du spectre [1], plus intenses que toutes les autres raies du baryum et apparaissant, pour de faibles réactions, avant les autres pour ne disparaître qu'en dernier lieu.

MM. Kirchhoff et Bunsen ont calculé que le spectroscope permettait facilement de reconnaître $\frac{1}{1000}$ de milligramme d'un sel de baryte.

On comprend déjà que c'est seulement dans les résidus artificiels, ou mieux dans les dépôts naturels des eaux, que l'on peut rechercher la présence de la baryte. Si on veut faire servir ces matières à l'analyse spectrale, il suffit de les traiter par l'acide chlorhydrique étendu qui laisse un dépôt dans lequel se trouve tout le sulfate de baryte. Ce résidu, purifié le plus possible par des lavages prolongés avec de l'eau acidulée, donne la réaction du baryum par sa seule immersion dans la flamme.

Pour reconnaître et pour doser la baryte par la voie exclusivement chimique voici comment on opère.

Les réactifs ordinaires (acide sulfurique, sulfates alcalins) ne pouvant fournir des renseignements précis sur la présence de la baryte dans une eau quelconque, ce n'est qu'en opérant avec une grande quantité de dépôt naturel ou artificiel que l'on peut arriver à un résultat certain.

Cette recherche est également subordonnée à la nature de la combinaison dans laquelle la baryte est engagée. Celle-ci, en

1. Sur la planche représentant les raies de Fraunhofer, la lettre E a été par erreur remplacée par la lettre F suivie de *b*.

effet, ne peut s'y trouver qu'à l'état de carbonate neutre et de sulfate, l'un et l'autre insolubles dans l'eau.

Dans le premier cas, l'analyse n'offre aucune difficulté : le résidu contenant le carbonate de baryte est traité, comme pour séparer la strontiane, et on obtient du nitrate de baryte qui à l'état neutre est insoluble dans l'alcool absolu mélangé d'une petite quantité d'éther sulfurique. Le précipité, repris par l'eau et la solution décomposée par l'acide sulfurique, donne du sulfate de baryte, que l'on pèse et calcule comme tel pour en déduire le poids de la baryte. Comme le sulfate de baryte peut être confondu avec le sulfate de strontiane, il est indispensable de diviser le résidu en deux parties : l'une que l'on fait digérer avec de l'acide hydro-fluo-silicique afin d'obtenir du silicifluorure de baryum sous la forme d'un précipité transparent, qui ne se dépose bien qu'après un certain temps; l'autre que l'on délaye dans une capsule de porcelaine avec de l'alcool; si cette seconde portion contient du sulfate de baryte, le véhicule enflammé brûle avec une teinte jaune tirant sur le vert.

Dans le second cas, la baryte existant à l'état de sulfate dans les dépôts naturels des eaux minérales avec de la chaux, de la silice, de l'oxyde de fer, etc., est transformée en sulfure. Pour cela, on fait dessécher parfaitement ces dépôts, on les pulvérise, on les mélange avec du charbon de bois en poudre fine, ou bien on en forme une pâte épaisse avec de l'huile. La matière, placée dans un creuset de Hesse, est chauffée à une température très-élevée. Le produit de la calcination est délayé dans de l'eau chaude; on sépare par le filtre la partie insoluble, et la liqueur claire qui s'écoule est versée peu à peu dans une grande quantité d'eau fortement acidulée par l'acide chlorhydrique et par quelques gouttes d'acide sulfurique. On obtient ainsi du sulfate de baryte, tandis que la petite proportion de sulfate de chaux qui s'est également formé reste en solution. Il ne s'agit plus que de recueillir le sulfate de baryte et de le soumettre à l'action de l'acide hydro-fluo-silicique et de l'alcool en combustion pour acquérir la preuve qu'il n'est pas constitué par du sulfate de strontiane.

Il a encore été donné un autre procédé pour séparer le sulfate de baryte des dépôts naturels, mais que nous croyons inférieur au précédent.

On convertit le sulfate barytique en carbonate de même base en faisant bouillir avec du carbonate de soude le dépôt, préalablement traité par l'acide chlorhydrique pour en isoler la silice, les matières terreuses et une grande partie de la chaux. Après une ébullition de plusieurs heures, une grande partie du sulfate de baryte s'est convertie en sulfate de soude et en carbonate de baryte. Le précipité, séparé de la liqueur, est traité par l'acide chlorhydrique qui donne du chlorure de baryum. La solution de ce sel, neutralisée par l'ammoniaque et additionnée d'oxalate d'ammoniaque, produit des oxalates de chaux et de baryte, que l'on convertit en nitrates par le moyen indiqué précédemment. Ces sels, mis en digestion avec de l'alcool éthéré, se séparent en nitrate de chaux, qui se dissout, et en nitrate de baryte, qui se précipite.

Il est très-important, dans ce genre d'analyse, de rechercher la strontiane à côté de la baryte. Nous allons exposer le procédé indiqué par Berzelius, et qui, d'après cet auteur, donne le résultat le plus satisfaisant.

La baryte et la strontiane, séparées à l'état de nitrates par l'alcool absolu, sont dissoutes dans l'acide chlorhydrique, et la solution est mise en digestion avec de l'acide silicifluorhydrique. Celui-ci dissout la strontiane et précipite, comme nous avons dit, la baryte à l'état de silicifluorure de baryum cristallisable en prismes microscopiques. La liqueur contenant la strontiane est additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique qui précipite du sulfate de strontiane.

H. Rose isole la baryte de la strontiane en traitant le mélange, à froid, par une solution de carbonate d'ammoniaque ou de potasse. On laisse digérer pendant quelque temps, afin que la strontiane se convertisse en carbonate, tandis que le sulfate de baryte n'est pas attaqué. Le dépôt lavé est ensuite additionné d'acide chlorhydrique, qui décompose seulement le carbonate de strontiane. H. Rose fait remarquer qu'en remplaçant le carbonate de potasse ou d'ammoniaque par du carbonate de soude on ne transforme pas le sulfate de strontiane en carbonate.

# CHAPITRE XXXII

## RECHERCHE ET DOSAGE DE LA CHAUX

Au point de vue qualitatif, la constatation de la chaux est d'une très-grande exactitude; il suffit, en effet, de verser dans une eau douce quelconque de l'oxalate d'ammoniaque contenant un léger excès d'alcali pour obtenir de l'oxalate de chaux dont l'insolubilité est très-grande.

Nicklès a indiqué que la matière colorante des baies de troëne (*Ligustrum vulgare; famille des oléacées*) qui, dans son état normal, est d'un beau rouge cramoisi, passait au vert avec la potasse, la soude et leurs carbonates, et au bleu avec le bi-carbonate de chaux. D'après ce savant, cette réaction est due à la présence d'un principe colorant spécial à ces fruits, auquel il a donné le nom de *liguline*. Comme ce réactif ne peut se conserver longtemps sans se décomposer, Nicklès conseille de se servir de papier de troëne [1] qu'il trempe dans l'eau : si celle-ci contient du bi-carbonate de chaux, le papier bleuit au bout de quelques minutes, et de plus le liquide acquiert une teinte bleue assez prononcée.

La chaux est une des substances que l'on arrive à doser avec le plus de certitude, et c'est avec le même liquide qui sert au dosage de la silice, de l'oxyde de fer et de la magnésie, que l'opération s'exécute le plus ordinairement.

L'eau, suivant sa richesse en sels calcaires, indiquée par

1. Voici comment Nicklès prépare le papier de troëne. Le jus des baies est filtré et précipité par l'acétate neutre de plomb. La laque qui se forme est lavée, délayée dans une petite quantité d'eau et enfin soumise à l'action de l'acide sulfhydrique qui sépare tout le plomb, tandis que la liguline est tenue en dissolution dans l'eau.

Celle-ci est concentrée et le résidu est lavé avec de l'éther qui ne touche pas au principe colorant. La liguline est ensuite traitée par l'alcool qui la dissout en totalité.

La teinture alcoolique est chauffée à une douce chaleur afin d'en chasser tout le véhicule qu'on remplace par une petite quantité d'eau, et c'est dans cette solution qu'on immerge le papier sans colle sur lequel on fixe ainsi la liguline.

D'après Nicklès l'immersion du papier sans colle dans le jus de baies de troëne ne fournit pas un réactif aussi sensible qu'avec la solution de liguline.

l'oxalate d'ammoniaque dans l'analyse qualitative, est évaporée jusqu'à siccité avec un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique. Le résidu, repris par l'eau distillée, abandonne la silice à l'état insoluble. La liqueur filtrée, neutralisée par l'ammoniaque, est traitée par un excès d'oxalate d'ammoniaque, qui ne précipite que de l'oxalate de chaux avec des traces de strontiane et quelquefois de baryte. Comme la partie liquide retient toute la magnésie, on la met de côté pour le dosage ultérieur de cette base.

Le dépôt d'oxalate de chaux, recueilli sur un filtre, est lavé avec de l'eau contenant 1 centième de son volume d'ammoniaque, et desséché avec son filtre entre des feuilles de papier Joseph. On le met ensuite dans un creuset de platine, et on l'arrose avec quelques gouttes d'acide sulfurique et d'acide nitrique, afin de produire du sulfate de chaux sans sulfure de calcium. On modère dans le commencement l'action de la chaleur pour permettre à l'acide carbonique de se dégager lentement, sans quoi la matière serait projetée au dehors du vase de platine. On chauffe au rouge jusqu'à complète volatilisation de l'excès d'acide sulfurique. Le poids du sulfate de chaux sert à calculer le poids de la chaux supposée à l'état caustique, en ayant soin toutefois de défalquer les quelques milligrammes provenant des cendres du filtre, et la strontiane et la baryte qui se sont précipitées à l'état d'oxalates avec la chaux. Le résultat que l'on obtient ainsi est des plus satisfaisants.

Au lieu de convertir l'oxalate de chaux en sulfate, quelques analystes se contentent de calciner ce sel à l'air, à une température très-élevée et soutenue. Il se produit dans le premier moment du carbonate de chaux, et ensuite de la chaux caustique. Nous croyons ce *modus faciendi* inférieur au précédent, en ce qu'on n'est jamais parfaitement sûr d'avoir éliminé les dernières portions d'acide carbonique et d'avoir brûlé la petite portion de carbone provenant de la décomposition de l'acide oxalique ; ensuite la chaux caustique absorbe très-rapidement, pendant le temps qu'elle met à se refroidir et pendant qu'on la pèse, de l'eau et de l'acide carbonique, qui élèvent sensiblement le poids réel de cette terre calculée anhydre et caustique.

On commettrait des erreurs sensibles si, pour doser la

chaux dans les eaux peu calcaires, beaucoup d'eaux douces, par exemple, on se contentait, ainsi qu'on l'a imprimé, de verser de l'oxalate d'ammoniaque avec excès d'alcali dans un volume connu de liquide tel que la nature le fournit. Le précipité d'oxalate de chaux qui prend naissance n'est pas tellement insoluble qu'il n'en reste une portion notable dans la masse de l'eau mise en expérience.

Pour apprécier la proportion de chaux contenue dans les eaux potables, M. Feret a conseillé la méthode des volumes. Pour cela, il se sert d'une solution normale d'oxalate d'ammoniaque, qui, pour chaque équivalent, soit 887,5, précipite un équivalent de chaux, soit 350,0. Or, une solution contenant pour 1,000 centimètres cubes 25$^{gr}$,20 d'oxalate d'ammoniaque, précipitera exactement 0$^{gr}$,01 d'oxyde de calcium pour 1 centimètre cube d'eau. Cette opération serait en effet beaucoup plus expéditive que celle qui consiste à faire évaporer l'eau afin d'en isoler la chaux à l'état d'oxalate que l'on décompose et que l'on pèse; mais est-elle d'une exactitude parfaite? Nous ne le croyons pas, car en la mettant à l'épreuve, elle nous a donné des nombres assez éloignés les uns des autres. Nous dirons cependant qu'elle peut être mise à profit pour apprécier approximativement la quantité de chaux des eaux destinées à certains usages industriels.

## CHAPITRE XXXIII

### DOSAGE DE LA MAGNÉSIE

Nous venons de dire dans l'article précédent que la magnésie se dosait avec le liquide duquel on a séparé la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. La liqueur alcaline est traitée par une solution saturée de phosphate de soude et en léger excès. On voit peu de temps après se précipiter du phosphate ammoniaco-magnésien, qu'on laisse se réunir sans l'agiter avec une baguette sur les parois du vase.

Le sel est jeté sur un filtre et lavé avec de l'eau ammoniacale, dans laquelle il est à peu près insoluble. Le filtre avec son contenu est séché à l'étuve, et lorsque le phosphate ammo-

niaco-magnésien est en poudre, on le détache du filtre et on le met dans un creuset de platine pesé, que l'on chauffe au rouge à l'aide de la lampe à alcool. Le dépôt abandonne toute son ammoniaque, diminue beaucoup de volume et se convertit en phosphate de magnésie de la formule $Ph\ O^5$, 2 $Mg\ O$. D'une autre part, la combustion complète du papier imprégné de phosphate ammoniaco-magnésien étant toujours longue à effectuer, on place le filtre sur le couvercle du creuset et on l'expose à une température élevée jusqu'à ce qu'il soit réduit en cendres. Comme celles-ci contiennent un peu de phosphate de magnésie, on le réunit au premier produit de la calcination et on détermine le poids total.

Le dosage de la magnésie par ce procédé ne laisse rien à désirer.

## CHAPITRE XXXIV

### RECHERCHE ET DOSAGE DE L'ALUMINE

Généralement, la quantité d'alumine renfermée dans un litre d'eau, soit douce, soit minérale, est trop minime pour qu'on puisse, non-seulement la doser, mais encore la reconnaître. Il convient donc pour la recherche de cette substance d'opérer avec le résidu de plusieurs litres d'eau lorsqu'il s'agit d'une analyse quantitative, et avec les dépôts spontanés pour l'analyse qualitative.

Le procédé qui nous a toujours très-bien réussi consiste à évaporer jusqu'à siccité trois, quatre ou cinq litres d'eau. Le résidu est mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique afin d'isoler la silice insoluble. La solution, étendue de quinze à vingt fois son volume d'eau, est neutralisée exactement par la potasse caustique, puis on y verse du sulfhydrate d'ammoniaque en léger excès, qui précipite des sulfures de fer et de manganèse et de l'alumine hydratée. Le dépôt, mis avec le filtre dans un ballon contenant de l'acide nitrique bouillant, se convertit en nitrates de fer, de manganèse et d'alumine ; on filtre après avoir étendu d'eau le liquide, on le sursature par la potasse caustique reconnue à l'avance exempte d'alumine, et on fait bouillir. Les oxydes de fer et de manganèse se déposent et

l'alumine entre en dissolution à la faveur de l'excès de potasse. La liqueur alcaline est ensuite neutralisée par l'acide chlorhydrique et décomposée par le carbonate d'ammoniaque qui précipite l'alumine, qu'on lave avec de l'eau tiède, et enfin dont on détermine le poids après l'avoir calcinée dans un creuset de platine.

Comme l'alumine en gelée se lave difficilement et qu'elle bouche les pores du filtre, on laisse le précipité se raccornir sur le filtre par la dissiccation à l'air ou à l'étuve; en cet état, elle se lave parfaitement bien et en très-peu de temps.

Nous ferons observer que pour la réussite de cette opération, il est important d'étendre la solution neutre avant de la précipiter par le sulfhydrate d'ammoniaque, sans cela les sulfures métalliques et l'alumine contiennent une petite quantité de phosphate et de sulfate de chaux.

Ce mode opératoire est préférable à celui qui consiste à précipiter l'alumine en même temps que l'oxyde de fer par l'ammoniaque : on s'expose ainsi à perdre la plus grande partie de l'alumine qui reste dissoute dans la liqueur ammoniacale.

L'analyse qualitative avec les dépôts naturels s'exécute de la même manière.

## CHAPITRE XXXV

### RECHERCHE DE LA GLUCINE

Le procédé le plus simple et le plus exact pour reconnaître la glucine consiste à opérer avec les dépôts naturels ou avec le résidu artificiel d'un grand volume d'eau minérale.

La substance est traitée par l'acide chlorhydrique étendu et la solution filtrée est évaporée jusqu'à siccité afin de séparer toute la silice à l'état insoluble.

Ce résidu est dissous dans l'eau et la liqueur neutralisée par l'ammoniaque est additionnée d'un léger poids de sulfhydrate d'ammoniaque qui donne un précipité contenant le plus ordinairement tout le fer de la source et la glucyne disséminée dans de l'alumine.

Ce précipité est chauffé avec de la potasse caustique en excès

qui sépare l'oxyde de fer, tandis que l'alumine et la glucyne se dissolvent. La solution potassique est saturée par l'acide chlorhydrique étendu, et on y ajoute un grand excès de carbonate d'ammoniaque. Le précipité qui en résulte consiste en alumine que l'on sépare par le filtre, et la liqueur est mise en ébullition. Par cette opération, on obtient un nouveau dépôt que l'on arrose de nitrate de cobalt et qu'on expose ensuite à la flamme du chalumeau : si ce résidu contient de la glucyne il se forme une perle grise.

## CHAPITRE XXXVI

### RECHERCHE ET DOSAGE DU MANGANÈSE

Ce métal, ou mieux cet oxyde, est contenu ordinairement en si petite quantité dans les eaux, les réactions qu'il produit au contact de certains agents chimiques se confondent si bien avec celles du fer, que l'on ne connaît pas encore le moyen de constater sa présence dans le liquide lui-même. Il en résulte que, soit pour le reconnaître, soit pour le doser, on est obligé de recourir ou au résidu artificiel de plusieurs litres d'eau, ou aux dépôts naturels.

Lorsqu'il s'agit de constater seulement l'existence de l'oxyde de manganèse dans une eau ou son dépôt, voici comment nous opérons :

Le résidu est traité par l'acide chlorhydrique concentré et contenant une petite quantité d'acide nitrique. On sépare la silice de la solution étendue de sept à huit fois son volume d'eau : la liqueur est sursaturée par l'ammoniaque, qui précipite un mélange de sesquioxyde de fer et de protoxyde de manganèse. Les oxydes dissous dans un peu d'acide nitrique sont suroxydés au moyen d'un grand excès de chlorure d'oxyde de sodium contenant un peu de soude caustique. En faisant bouillir le mélange pendant quelque temps, on obtient du sesquioxyde de fer, du bioxyde de manganèse, et du permanganate de soude qui colore en rose le liquide surnageant le précipité. On a déjà un premier indice de la présence du manganèse. Le dépôt d'oxyde de fer et de bioxyde de manganèse, lavé suffisamment, est intro-

duit dans un flacon contenant de l'acide acétique très-faible (au 50e) ; après plusieurs heures de contact, tout le sesquioxyde de fer s'est dissous, et le bioxyde de manganèse reste à l'état de poudre brune ou noirâtre.

Ce procédé, que nous avons conseillé, le premier, nous a toujours donné des résultats très-satisfaisants, mais seulement sous le rapport qualitatif, car on n'est jamais assuré que tout le protoxyde de manganèse se soit converti en bioxyde, et que l'acide acétique ait enlevé tout l'oxyde de fer; d'autre part, la liqueur bouillie avec le chlorure d'oxyde de sodium retient le plus souvent du permanganate de soude, suivant la proportion de manganèse renfermé dans le dépôt mis en expérience.

Un autre moyen, très-répandu dans les laboratoires de chimie, consiste à chauffer jusqu'à la fusion le mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse avec du nitrate de potasse, dans un creuset d'argent. L'oxyde de manganèse absorbe une nouvelle quantité d'oxygène et forme du manganate de potasse, qui colore en vert la masse saline et qui communique à l'eau cette même teinte.

Mais ce moyen n'est pas à l'abri de quelque chance d'erreur : ainsi, si le mélange de nitrate de potasse et d'oxyde de manganèse n'a pas été chauffé pendant assez longtemps, il ne se forme pas de manganate de potasse et tout le protoxyde de manganèse se convertit en bioxyde.

Quand il s'agit de séparer et de doser l'oxyde de manganèse mélangé avec l'oxyde de fer, voici le procédé qu'on suit le plus habituellement :

On fait évaporer un grand nombre de litres d'eau douce ou plusieurs litres d'eau minérale jusqu'à siccité. Le résidu est traité par l'acide nitrique, qui en sépare la silice; la liqueur filtrée et chaude est additionnée de carbonate de potasse, afin d'isoler les sels alcalins et solubles et de précipiter l'oxyde de fer et le carbonate de manganèse mélangés aux carbonates de chaux et de magnésie. Le dépôt mixte est dissous dans l'acide chlorhydrique, et dans la liqueur filtrée on verse de l'ammoniaque en quantité suffisante pour lui laisser une réaction très-légèrement acide; on l'additionne ensuite de succinate d'ammoniaque en solution saturée, qui précipite tout le fer à l'état de succinate ferrique. Ce dépôt recueilli, lavé avec de l'eau

ammoniacale, et chauffé avec quelques gouttes d'acide nitrique, pour décomposer en totalité l'acide succinique, indique de cette manière la proportion de l'oxyde de fer.

La liqueur surnageant le succinate de fer est évaporée à siccité et le résidu est calciné jusqu'à la complète volatilisation des sels ammoniacaux qu'elle renferme et la décomposition de de l'acide succinique. Après cette opération, la matière qui reste dans le creuset est dissoute dans l'acide chlorhydrique et la solution soumise à un courant de chlore ; on y ajoute ensuite de l'ammoniaque qui en précipite tout l'oxyde de manganèse ; celui-ci, recueilli sur un filtre et lavé suffisamment, est chauffé dans un creuset de platine, en ayant soin de l'arroser auparavant de quelques gouttes d'acide nitrique ; il ne reste plus que de l'oxyde rouge de manganèse de la formule $Mn^3 O^4$, que l'on pèse et que l'on ramène par le calcul à l'état de protoxyde de manganèse, ou Mn O. Cette opération, conduite avec soin, donne des résultats d'autant plus satisfaisants que la proportion de l'oxyde de manganèse est plus faible.

Fauré sépare et dose l'oxyde ferrique, et l'oxyde de manganèse, en versant dans la solution bouillante qui contient les deux sels une dissolution de carbonate d'ammoniaque qui précipite tout l'oxyde de fer tandis que l'oxyde de manganèse reste en dissolution. La liqueur est ensuite additionnée de carbonate de soude qui précipite du carbonate de protoxyde de manganèse que l'on recueille, lave, sèche et que l'on convertit par le chaleur en oxyde mangano-manganique. Ce procédé serait d'une simplicité extrême si on parvenait à séparer aussi nettement l'oxyde de fer de l'oxyde de manganèse, mais l'examen que nous en avons fait nous a prouvé que le carbonate d'ammoniaque précipitait les deux oxydes en même temps et en totalité ; nous ne saurions donc lui attribuer une grande valeur.

On a souvent intérêt à doser le manganèse mélangé avec l'alumine : voici le procédé qu'on suit.

La solution qui contient ces deux substances est additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque que l'on fait bouillir pendant quelques minutes, puis on y verse de l'ammoniaque caustique et on fait encore bouillir jusqu'à ce que l'excédant de cette dernière soit dégagée : l'alumine, complètement précipitée, est tout à fait exempte de manganèse, bien qu'on ait opéré au

contact de l'air. On verse dans la liqueur filtrée du carbonate de soude qui en précipite tout le manganèse à l'état de carbonate.

Si le manganèse est mêlé avec la magnésie, le meilleur procédé, d'après H. Rose, consiste à verser dans la solution de ces oxydes une dissolution d'acétate de soude, à chauffer et à y diriger un courant de chlore; il se produit du permanganate de soude : on sursature avec de l'ammoniaque et on fait bouillir; l'acide manganique est réduit en sesquioxyde de manganèse qui se précipite, tandis que la magnésie reste en dissolution. H. Rose fait remarquer que si la magnésie est en grand excès, on ajoute préalablement dans la solution une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque.

Enfin si le manganèse est mélangé avec la chaux le procédé ci-dessus permet encore de les séparer.

# CHAPITRE XXXVII

## RECHERCHE ET DOSAGE DU FER

Les propriétés thérapeutiques que la médecine attribue avec juste raison au fer dissous dans les eaux minérales, nécessitent de la part de l'analyste des soins tout particuliers pour le dosage de cet élément.

La minime proportion des oxydes ferreux et ferrique que contiennent les eaux minérales, même celles considérées comme ferrugineuses, nous fait dire que généralement ce genre d'opération s'exécute avec une trop petite quantité de liquide (500 à 1000 centimètres cubes au plus); aussi trouve-t-on des discordances assez grandes dans les analyses d'une même eau, mais entreprises par plusieurs chimistes.

Quelle que soit la quantité de sel de fer dissous, nous n'agissons pas avec moins de 4 et même 5 litres d'eau minérale; quant aux eaux douces, c'est seulement en en faisant évaporer 25 ou 30 litres que l'on parvient à obtenir un précipité de sesquioxyde de fer appréciable à la balance.

Rappelons d'abord les caractères qui servent à reconnaître une proportion un peu forte d'oxyde de fer dans une eau minérale:

1° Le goût perçoit une saveur atramentaire propre à toutes les préparations ferrugineuses.

2° Le peu de fixité des combinaisons ferreuses et ferriques tenues en dissolution fait que celles-ci, au contact de l'air, abandonnent dans les récipients naturels des eaux et sur le sol des quantités toujours appréciables d'oxyde de fer qui colore en rouge plus ou moins vif les objets sur lesquels ces eaux s'écoulent.

3° Les solutions de tanin, d'acide gallique et l'infusion de noix de galle, versées dans une eau dite ferrugineuse, donnent lieu à des colorations qui varient du brun noirâtre au pourpre, et qui sont dues à la production du gallate et du tannate de fer.

4° Les ferro et ferri-cyanures de potassium et de fer, occasionnent dans le premier moment une coloration bleuâtre et plus tard un léger dépôt bleu, si le sel de fer est en minime proportion, et un précipité bleu plus ou moins foncé, si le composé ferrique est en quantité plus forte.

Les réactifs que nous venons d'indiquer sont les plus sûrs pour déceler immédiatement la présence d'un sel de fer soluble, puis vient le sulfhydrate d'ammoniaque, qui colore l'eau en brun avec formation de précipité noir de sulfure de fer, et enfin le chlorure d'or, qui dépose de l'or métallique en colorant la masse du liquide en pourpre. Ajoutons que ce dernier réactif n'a pas une valeur absolue, car il donne des résultats à peu près semblables avec les eaux très-chargées de matières organiques et imprégnées de traces de sulfures.

Le dosage du fer s'effectue de la manière suivante :

L'eau est évaporée jusqu'à siccité avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique en excès [1]. Le résidu est mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique, qui permet de séparer et au besoin de doser la silice. Le mélange étendu d'eau et filtré donne un liquide que l'on sursature par un excès d'ammoniaque. Malgré la présence du chlorhydrate d'ammoniaque,

1. Comme les eaux ferrugineuses, principalement à base de bicarbonate, abandonnent dans les bouteilles qui servent à les transporter la moitié environ de leur fer à l'état insoluble et mélangé à du carbonate et à du sulfate de chaux très-adhérents aux vases, on rince ces dernières avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique que l'on ajoute au reste du liquide à évaporer. En négligeant cette précaution on s'expose à des erreurs très-grandes.

le dépôt d'oxyde de fer qui s'est produit est rarement pur, surtout si la solution chlorhydrique, avant d'être traitée par l'ammoniaque, n'a pas été assez étendue d'eau; presque toujours il renferme un peu de magnésie, de l'alumine et souvent du phosphate et du sulfate de chaux; aussi sa teinte n'est-elle pas d'un rouge vif. On le redissout dans une petite quantité d'acide chlorhydrique étendu d'eau, et on le précipite de nouveau par l'ammoniaque. On remarque que le nouveau dépôt est d'un rouge plus foncé. S'il en était autrement, on en conclurait que l'oxyde de fer contient de l'alumine. On le ferait alors bouillir avec de la potasse à l'alcool très-pure qui sépare ces deux oxydes.

L'oxyde de fer ainsi purifié est lavé d'abord par décantation, puis jeté sur un filtre, lavé de nouveau et enfin chauffé au rouge sur le couvercle d'un creuset de platine, afin qu'il ne se produise pas d'oxyde magnétique par le papier du filtre. Le résultat qu'on obtient ainsi est très-satisfaisant; mais si l'eau contenait en même temps une proportion d'oxyde de manganèse pondérable, il serait important de recourir au mode que nous avons indiqué à l'article précédent, c'est-à-dire par le succinate d'ammoniaque.

Le procédé analytique que nous venons de décrire s'applique aussi bien aux eaux qu'à leurs dépôts spontanés.

Lorsque dans une eau minérale très-ferrugineuse on soupçonne l'existence des oxydes de fer supérieurs au protoxyde, l'analyse présente un peu plus de difficultés et un peu moins d'exactitude.

Le mode opératoire usité dans cette circonstance est basé sur la réaction suivante. Suivant Fusch, les oxydes métalliques de la formule $R^2O^3$ placés dans de l'eau ammoniacale avec du cuivre métallique abandonnent à celui-ci un demi-équivalent de leur oxygène; ils sont ramenés à l'état de protoxyde, et le cuivre a passé à l'état de protoxyde qui se dissout dans l'ammoniaque.

C'est par ce moyen que MM. O. Henry et Poumarède ont dosé les oxydes ferreux et ferrique dans les eaux manganésiennes du département de l'Aveyron [1].

Ces chimistes dissolvent dans un léger excès d'acide chlorhydrique pur une certaine quantité de résidu d'eau minérale. La

1. *Bulletin de l'Académie de Medecine,* 1840, t. V, p. 259.

solution étant versée dans un flacon à l'émeri, on y met une lame de cuivre bien décapée dont on a pris exactement le poids, et on achève de remplir le vase avec de l'eau distillée bouillie; on laisse la réaction s'opérer pendant plusieurs jours et on la facilite en agitant à plusieurs reprises le flacon. Lorsque la liqueur est devenue verdâtre, indice certain que l'oxyde ferrique a été ramené à l'état d'oxyde ferreux, on enlève la lame de cuivre et on la pèse de nouveau; la perte indique la quantité d'oxyde ferrique qui existait dans le résidu.

Cette méthode serait assez exacte si, pendant le traitement du résidu naturel ou artificiel par l'acide chlorhydrique, une partie de l'oxyde ferreux ne se convertissait pas en oxyde ferrique : sous ce dernier rapport seulement, elle laisse à désirer.

## CHAPITRE XXXVIII

### RECHERCHE DU COBALT

Comme la quantité d'oxyde de cobalt, élément signalé seulement dans l'eau minérale ferrugineuse d'Orezza, en Corse, est toujours excessivement minime, c'est en faisant évaporer un grand nombre de litres d'eau et, encore mieux, en prenant le dépôt naturel de cette source, que la recherche présente quelque chance de succès.

Le résidu artificiel ou le dépôt naturel est traité par un excès d'acide chlorhydrique; la solution filtrée et étendue est saturée par la potasse caustique, et additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque. Ce réactif précipite, avec du soufre, des sulfures de fer, de manganèse, de cobalt et de l'alumine gélatineuse. Le dépôt, dissous à chaud dans l'acide nitrique, donne un liquide que l'on additionne d'un grand excès d'ammoniaque caustique. Cette dernière s'empare de l'oxyde de cobalt qu'il colore en bleu. On acidifie la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique et on y fait passer jusqu'à refus un courant de gaz sulfhydrique. Si la coloration bleue précédente était due à du cuivre, il se produirait alors du sulfure de cuivre que l'on sépare. Dans le cas contraire, on continue l'opération afin de rechercher si

le nickel ne se rencontrerait pas à côté du cobalt. Pour cela, on évapore la solution acide jusqu'à siccité, on dissout le résidu dans de l'eau, on neutralise exactement l'excès d'acide, et on verse dans le liquide de l'acide oxalique qui dépose soit de l'oxalate de cobalt, soit de l'oxalate de nickel. On traite le précipité par un léger excès d'ammoniaque jusqu'à dissolution, et on abandonne le mélange au-dessus de l'acide sulfurique dans un appareil dessiccateur : l'oxalate de cobalt reste dissous, tandis que l'oxalate de nickel se précipite. La solution d'oxalate de cobalt traitée par un peu de carbonate neutre de soude donne du carbonate de cobalt sous la forme d'un précipité rose.

## CHAPITRE XXXIX

### RECHERCHE ET DOSAGE DU CUIVRE

Comme le cobalt, le cuivre ne peut être reconnu d'une manière certaine qu'en employant le résidu d'un certain nombre de litres d'eau ou le dépôt spontané. Voici, pour arriver à ce but, le procédé le plus sûr.

La substance solide est dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau. Après avoir séparé les matières insolubles on fait passer dans la solution filtrée et maintenue acide un courant prolongé d'acide sulfhydrique, qui précipite tout le cuivre à l'état de sulfure noir. Celui-ci est recueilli, lavé rapidement avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique et chauffé au rouge dans un creuset de platine avec quelques gouttes d'acide nitrique : on obtient comme résidu du bioxyde de cuivre dont on apprécie la quantité.

Nous avons admis le cas où le cuivre existerait seul dans une eau; mais, comme nous l'avons dit ailleurs, ce métal, à moins de circonstances accidentelles, paraît se trouver dans les dépôts de certaines eaux, mélangé avec du plomb, de l'antimoine et de l'étain. Pour séparer ces corps entre eux, M. Will a fait connaître un procédé particulier qui sera décrit plus loin.

Sans avoir positivement reconnu le cuivre dans l'eau de la mer elle-même, MM. Malaguti, Durocher et Sarzeau ne con-

cluent pas moins à son existence, et cela parce que les fucus qui croissent dans ce milieu en renferment des quantités appréciables. Ces chimistes ont indiqué pour ce genre de recherche le procédé suivant.

Les varechs frais sont placés dans un grand flacon lavé à l'eau régale, avec une quantité d'eau suffisante pour que les plantes se trouvent complétement submergées. On fait passer dans la masse liquide renfermée dans un flacon bouché à l'émeri, un courant de chlore bien lavé et on laisse réagir le tout pendant vingt-quatre heures.

Cette opération est répétée tous les jours jusqu'à blanchiment complet des fucus et cessation apparente de toute réaction. La solution décantée dans une capsule de porcelaine est considérablement réduite par évaporation. On la sature ensuite par l'ammoniaque, on la filtre et on l'amène à l'état neutre par l'acide acétique très-pur. L'addition du cyanoferrure de potassium communique à la masse entière une couleur rouge brun qui est la réaction caractéristique des sels de cuivre.

Nous rappellerons en passant qu'avant de conclure à l'existence du cuivre dans une eau quelconque, il est important de s'assurer si elle ne serait pas accidentelle.

On sait, en effet, que lorsqu'on chauffe de l'eau dans une capsule placée sur une lampe à alcool, la flamme est toujours plus ou moins colorée en vert par suite des vapeurs cuivreuses dont une partie peut se répandre dans le liquide soumis à l'analyse. M. Lossen opérant sur diverses matières organiques a signalé qu'il obtenait ou qu'il n'obtenait pas de cuivre suivant qu'il incinérait avec un bec en cuivre (bec de Bunsen) ou un bec exempt de cuivre (bec en verre). C'est là une précaution contre laquelle on ne saurait trop mettre en garde les opérateurs.

## CHAPITRE XL

### RECHERCHE DE L'ARGENT

L'argent, avons-nous dit, a été reconnu dans l'eau de la mer par MM. Malaguti, Durocher et Sarzeau ; voici le procédé qu'ils ont suivi.

On a évaporé 100 litres d'eau peu à peu, dans une capsule en porcelaine, jusqu'à ce qu'il en restât 25. On a filtré le résidu et on l'a saturé de gaz sulfhydrique lavé : la saturation n'était pas encore complète que le liquide avait déjà perdu sa limpidité. Après un repos de trois mois en vase clos, il s'est éclairci par suite de la formation d'un léger dépôt grisâtre. Ce dépôt a été réuni dans un verre à expérience, où on l'a lavé plusieurs fois à l'eau bouillante ; ensuite on l'a desséché et grillé à la lampe dans une petite capsule de porcelaine ; pendant le grillage il s'est dégagé du gaz sulfureux et d'autres fluides élastiques provenant de la décomposition des matières organiques. Le résidu a été mêlé à l'aide d'une baguette en verre, avec une prise de litharge pure, et ce mélange a été enveloppé dans une feuille de plomb pur, pesant 6 grammes. Par la coupellation, on a obtenu un bouton d'argent qui pesait moins de 1/2 milligramme. Une égale quantité de plomb et de litharge, coupellée dans la même moufle, n'a laissé absolument rien sur la coupelle.

L'analyse du dépôt qui recouvre le doublage en cuivre ou en bronze des navires qui ont séjourné pendant un certain temps dans l'eau de mer est le meilleur moyen de constater la présence de l'argent dans la mer.

D'autre part, il est présumable que si on examinait avec soin les dernières eaux-mères des marais salants, on y constaterait la présence de l'argent à l'état de chlorure dissous à la faveur des chlorures alcalins ou alcalino-terreux.

## CHAPITRE XLI

### RECHERCHE ET DOSAGE DU PLOMB, DE L'ÉTAIN ET DE L'ANTIMOINE

Contrairement à ce que nous avons fait jusqu'à présent, nous allons décrire la marche à suivre pour isoler l'un après l'autre le plomb, l'étain et l'antimoine, les chimistes qui les ont découverts ayant donné des procédés spéciaux pour les reconnaître lorsqu'ils sont contenus dans un même dépôt ou dans un même liquide et mélangés avec les principes minéralisateurs ordinaires. Voici, par exemple, comment M. Will est arrivé à

séparer l'antimoine, le plomb, l'étain du dépôt ocreux de l'eau de Rippoldsau, qui renferme aussi du cuivre et de l'arsenic [1].

On traite une quantité indéterminée du dépôt par l'acide chlorhydrique, et on chauffe la dissolution limpide avec de l'acide sulfureux jusqu'à ce que toute trace d'odeur de cet acide ait disparu. On fait passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique qui donne un précipité brun. Celui-ci est recueilli, lavé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique et jeté sur un filtre pesé à l'avance. Ce précipité est divisé en deux parties.

La première est dissoute dans l'acide nitrique très-concentré, afin de convertir le soufre en acide sulfurique. La quantité de sulfate de baryte que produit cet acide précipité par le nitrate de baryte donne le poids des métaux (plomb, antimoine, étain, cuivre et arsenic) contenus dans la liqueur.

La seconde partie des sulfures pesés est mise en dissolution avec du sulfhydrate de potasse qui s'empare des sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain, et il reste à l'état insoluble des sulfures de plomb et de cuivre qui, traités par l'acide nitrique, passent à l'état de nitrates que l'on sépare au moyen de l'acide sulfurique. Le sulfate de plomb est enfin lavé, séché, calciné et pesé.

Quant aux sulfures dissous dans le sulfhydrate de potasse, ils sont précipités par un acide, recueillis, séchés et calcinés avec un excès de cyanure de potassium; l'arsenic s'étant volatilisé, il ne reste plus que l'antimoine et l'étain réduits à l'état métallique.

La portion fixée dans la scorie est précipitée par le zinc; le dépôt métallique est pesé, puis dissous dans un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique; l'antimoine est précipité par une lame de zinc, recueilli et pesé.

MM. Malaguti, Durocher et Sarzeau, partant de ce principe que « l'on peut compléter l'analyse d'un milieu par celles des matières qui y sont plongées et qui y puisent leurs éléments, » ont pensé qu'en faisant l'examen spécial des plantes qui vivent dans l'eau des mers, ils découvriraient des substances que leur minime proportion ne permet pas d'entrevoir dans l'eau elle-

1. *Annuaire de chimie* de Millon et Reiset, 1846, p. 207.

même. Le résultat de leurs recherches a été le plomb, qu'aucun chimiste n'avait signalé dans ce genre de liquide. Nous allons transcrire entièrement le mode opératoire de ces chimistes, parce qu'il peut servir de modèle pour l'analyse des matières organiques qui se développent dans les eaux douces et les eaux minérales.

« On a incinéré [1] 10 kilogrammes d'un mélange de plusieurs espèces de fucus secs, dans lequel dominaient le *serratus*, le *nodosus* et le *ceramoïdes*, fucus qui ont été recueillis sur la côte de Saint-Malo. On a effectué l'incinération dans une capsule en fonte. Les cendres pesaient 1 kil, 700 : nous les avons lavées à grande eau pour les dépouiller des parties solubles et notamment du sulfate de chaux qu'elles renferment en abondance. La portion insoluble a été mise en contact avec la quantité d'acide nitrique strictement nécessaire pour opérer la dissolution à chaud : après plusieurs jours de repos, nous avons ajouté à la masse beaucoup d'eau de source; pour toutes ces opérations, on s'est servi de capsules en porcelaine. Après filtration, le liquide a été introduit dans un flacon en verre ordinaire et on l'a saturé par de l'hydrogène sulfuré lavé. La masse est devenue d'un gris sale, et il s'est formé immédiatement un précipité de sulfate de chaux très-léger et très-floconneux. Après plusieurs semaines de repos nous avons filtré, et dès que le filtre a été sec il nous a été facile, à l'aide d'une barbe de plume, d'enlever presque tout le sulfate de chaux, qui n'y adhérait que légèrement, sous la forme d'une masse neigeuse : alors il ne restait sur le filtre qu'une masse excessivement mince d'une couleur brunâtre : ne pouvant pas la détacher, on a saisi le filtre avec une pince en platine et on l'a brûlé sur une capsule en porcelaine; les cendres ont été dissoutes dans l'acide nitrique et la dissolution a été étendue d'eau, en sorte que son volume a été d'environ 200 centimètres cubes. Après filtration, on a aiguisé fortement le liquide par de l'acide sulfurique pur; il y a eu un léger trouble, et au bout de douze heures de repos il s'est formé un dépôt blanc et très-lourd, dont le poids a été trouvé égal à 0 gr,047. Il nous a été facile de constater que le précipité n'était autre chose que du sulfate de plomb. »

1. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 151.

Lorsqu'une eau douce contient accidentellement du plomb dont on veut connaître la proportion voici comment on opère.

On fait évaporer, jusqu'à siccité, 500gr à 1 litre d'eau, et on humecte le résidu avec quelques gouttes d'acide nitrique qu'on chauffe de nouveau à la température de 100c afin de le sécher complétement; on obtient ainsi un mélange de nitrates qu'on traite par l'eau afin de les dissoudre en totalité, et dans la liqueur filtrée chaude on fait passer un courant d'acide sulfhydrique. Il se forme du sulfure de plomb que l'on recueille dans une capsule de platine tarée et que l'on sèche ensuite à l'étuve, le poids du sulfure de plomb indique avec une grande précision la quantité de plomb métallique que l'eau renferme.

Nous aurions encore à parler de plusieurs principes constitutifs, très-rares pour la plupart, inconnus jusqu'à ces derniers temps dans les eaux, et indiqués vers la fin de l'année 1851 par M. Mazade dans l'eau minérale de Neyrac (Ardèche). Ces substances sont : le *nickel*, le *titane*, la *zircone*, le *tantale*, le *molybdène*, l'*étain*, le *tungstène*, le *cérium*, le *lanthane*, le *didyme*, l'*yttria*, la *glucine*, et l'*acide mellitique*. Mais dans un rapport présenté à la Société d'hydrologie médicale de Paris, et au nom d'une commission spéciale, nous avons montré que ni l'eau minérale de cette station ni les dépôts ne renfermaient les corps en question [1].

On a aussi signalé récemment la présence du bismuth dans les sources de Bagnères-de-Luchon, mais comme l'auteur n'a pas fait connaître le procédé qu'il avait mis en pratique pour arriver à cette découverte, nous n'en dirons pas davantage.

## CHAPITRE XLII

### RECHERCHE DES ACIDES CRÉNIQUE ET APOCRÉNIQUE

Suivant Berzelius, ces acides se rencontrent le plus souvent ensemble en dissolution dans les eaux, aussi les sépare-t-on l'un après l'autre.

1. *Annales de la Société d'hydrologie médicale de Paris*, t. III, 1857.

Le liquide est évaporé au tiers ou au quart de son volume avec une petite quantité d'acide acétique, que l'on renouvelle de temps en temps pour compenser celui qui se volatilise ; on filtre, et dans la liqueur refroidie on verse une solution saturée d'acétate neutre de cuivre. Si l'eau contient de l'acide apocrénique, il se produit un précipité brun d'apocrénate de cuivre.

Ce sel est séparé par le filtre, et dans la liqueur verte on ajoute du carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte vert bleuâtre, puis on fait bouillir : si la liqueur reste transparente on conclut à l'absence de l'acide crénique, dans le cas contraire il se forme un précipité vert bleuâtre de crénate de cuivre.

On pourrait supposer *à priori*, qu'il est facile de connaître la proportion des acides crénique et apocrénique, en recueillant les dépôts des sels cuivriques et les calcinant dans un creuset de platine taré : le poids de l'oxyde du cuivre servirait alors à calculer celui des acides, en se rappelant que le crénate contient 74,12, et l'apocrénate 42,80 pour cent d'oxyde cuivrique ; mais on arriverait tout au plus à une approximation, car le crénate et l'apocrénate de cuivre sont un peu solubles dans l'eau.

Par la nature insoluble d'un grand nombre de leurs combinaisons, les acides crénique et apocrénique font très-souvent partie des dépôts rouges ocracés que les eaux minérales abandonnent spontanément, soit sur le sol, soit dans les réservoirs. Voici la marche à suivre pour constater leur présence dans ces derniers.

Le dépôt est délayé dans de l'eau chaude contenant 1/10 de son poids de carbonate neutre de soude. Le liquide, séparé du précipité, est acidulé par de l'acide acétique, traité par l'acétate de cuivre et le carbonate d'ammoniaque, comme nous venons de le dire.

L'analyse constate toujours dans les dépôts naturels plus d'acide apocrénique que d'acide crénique ; mais ce résultat n'a pas lieu de surprendre lorsqu'on sait que, sous l'influence de l'air, l'acide crénique se transforme en acide apocrénique. On admet généralement que ces derniers sont à l'état de crénates et d'apocrénates de sesquioxyde de fer insolubles.

Pour ce genre d'analyse nous remplaçons la potasse indiquée par les auteurs par le carbonate de soude, qui, à l'aide de l'ébullition, décompose très-bien le crénate et l'apocrénate de fer. La soude carbonatée présente l'avantage de réagir d'une manière moins profonde que la potasse sur les autres matières organiques qui peuvent se rencontrer à côté de ces acides.

## CHAPITRE XLIII

### RECHERCHE DU BITUME

Le bitume a été signalé dans les eaux toutes les fois que le résidu salin de celles-ci, chauffé à une température élevée, répandait une odeur rappelant celle du bitume. Ce caractère est loin d'avoir une exactitude rigoureuse, aussi lui préférons-nous le moyen indiqué par M. Bouquet pour déceler le bitume dans les concrétions calcaires des eaux de Vichy.

On fait dissoudre lentement le dépôt dans de l'acide chlorhydrique très-étendu d'eau, on jette le tout sur un *filtre* que l'on fait sécher à l'air en le plaçant sur des feuilles de papier à filtrer. Le résidu, qui contient de l'argile et d'autres matières terreuses, est recueilli et mis dans un flacon contenant de l'éther rectifié.

Le liquide chargé de la matière bitumineuse est décanté et mis à part ; on le remplace par de l'alcool à 40° qui dissout une nouvelle quantité de bitume ; les deux solutions évaporées à l'air libre abandonnent une substance gluante, comme résisineuse, d'odeur bitumineuse, et qu'une température de 100° ne parvient pas à dessécher.

## CHAPITRE XLIV

### RECHERCHE DES ACIDES ACÉTIQUE, FORMIQUE, PROPIONIQUE ET BUTYRIQUE

Tout ce que nous allons dire sur la manière de séparer et de reconnaître les acides organiques volatils signalés par Vogel

et M. Scherer dans les résidus des eaux minérales, est extrait des mémoires de ces chimistes.

Vogel, qui a le premier entrevu l'acide acétique, est arrivé à ce résultat de la manière suivante : le résidu de plusieurs litres d'eau, traité par l'alcool, a abandonné à ce véhicule une petite quantité de sel qui, desséché complétement, attirait fortement l'humidité de l'air et s'est changé en liquide. La solution additionnée d'acide sulfurique concentré a répandu une odeur de vinaigre, et le chlorure de platine a produit un sel insoluble; d'où Vogel a conclu à la préexistence de l'acétate de potasse.

Quant aux acides formique, propionique et butyrique indiqués par M. Scherer dans l'eau minérale de Bruckenau, voici comment il est arrivé à les reconnaître :

Le produit de l'évaporation de 54 litres d'eau, placé dans une cornue, a été soumis à la distillation avec de l'acide sulfurique; on a obtenu un liquide acide qui a été saturé par de la baryte. Après la concentration de la solution, il est resté un mélange de sels barytiques pesant 0gr,316; celui-ci, traité par l'alcool à 85°, s'est divisé en deux portions; l'une insoluble, du poids de 0gr,070, possédait tous les caractères du formiate de baryte, correspondant à 0,0228 d'acide formique exempt d'eau, c'est-à-dire à 0,00042 d'acide pour 1000 parties d'eau; l'autre, soluble dans l'alcool, qui pesait 0gr,246.

La solution alcoolique évaporée à siccité a donné une masse gommeuse qui, reprise par l'eau et décomposée par le sulfate d'argent, a fourni du sulfate de baryte et un mélange d'acétate, de propionate et de butyrate d'argent. Lorsqu'on eut séparé le sulfate de baryte, on fit concentrer au-dessus de la machine pneumatique la liqueur, qui a donné des grains cristallins de la grosseur des semences de pavot. Une partie de ces cristaux, mise sur des charbons ardents, a décrépité à la manière de l'acétate d'argent, et enfin une autre partie, décomposée par une goutte d'acide sulfurique, a répandu, dit M. Scherer, l'odeur propre à l'acide acétique.

Les cristaux en question, mis sur le champ d'un microscope et additionnés d'acide sulfurique concentré, ont produit quelques fines gouttelettes huileuses que M. Scherer considère comme de l'acide butyrique. Du reste, leur analyse immédiate

a donné un poids d'argent métallique correspondant au sel double de propionate et d'acétate d'argent de M. Gottlieb.

L'eau mère des cristaux précédents, étant de nouveau concentrée dans le vide, a donné un autre sel en forme de dentrites pesant 0gr,205 qui, analysé, contenait 0gr,114 d'argent métallique, soit 55,609 p. 100. Or le butyrate d'argent indique par le calcul 55,3 d'argent métallique. Une autre portion de ce sel d'argent, traitée à son tour par l'acide sulfurique concentré et en opérant sur le champ du microscope a laissé voir des gouttelettes huileuses ressemblant tout à fait à l'acide butyrique et en ayant l'odeur.

# CHAPITRE XLV

## RECHERCHE ET DOSAGE DES MATIÈRES ORGANIQUES

Le mode général d'analyse qui sert à reconnaître si une eau minérale contient de la matière organique autre que celles que nous venons de nommer s'effectue en faisant évaporer un ou plusieurs litres de liquide jusqu'à siccité. Une partie du résidu est placée dans une capsule de platine évasée et on la chauffe progressivement jusqu'au rouge; voici alors ce qu'on observe:

Lorsque la matière organique se trouve en proportion notable, comme cela arrive dans les eaux des rivières recueillies en aval des grands centres de population, et dans un grand nombre d'eaux minérales sulfurées, le résidu se colore d'abord en jaune et répand une odeur qui rappelle celle de la viande légèrement grillée. Par une action plus prolongée de la chaleur, la matière acquiert une teinte brune, puis noire : elle dégage sous cet état l'odeur propre aux matières animales carbonisées, et elle donne naissance à des produits ammoniacaux et empyreumatiques. L'absence de ces derniers dans les gaz qui se volatilisent fait déjà supposer l'existence de l'humus, des acides crénique et apocrénique ou du bitume. Si enfin on chauffe jusqu'au rouge, tout le résidu coloré d'abord en noir par du charbon reprend ensuite sa teinte primitive, ou à peu près.

Cette réaction, facile à distinguer si on opère avec des eaux très-riches en matières organiques, devient moins concluante avec un grand nombre d'eaux douces de sources et d'eaux minérales. Le résidu acquiert seulement une teinte jaunâtre qu'il est important de distinguer de celle produite par l'oxyde de fer, amené ainsi à l'état de sesquioxyde.

Une autre portion de résidu desséché est réduite en poudre et placée dans une capsule de porcelaine avec de l'acide sulfurique monohydraté : à la température ordinaire, ou mieux à l'aide d'une douce chaleur, le mélange se charbonne, et pour peu qu'on élève la température, il répand une odeur forte, désagréable que l'on constate surtout avec les matières organiques azotées.

Le chlorure d'or a encore été proposé pour ce genre d'essai, et la réaction qu'il produit est basée sur ce que toutes les matières organiques dissoutes dans les liquides analogues aux eaux douces et aux eaux minérales décomposent ce sel en précipitant de l'or métallique. La masse de l'eau acquiert alors une teinte violette ou purpurine qui persiste tant que l'or métallique ne s'est pas entièrement déposé dans le fond du vase où se fait ce genre d'essai. Dupasquier s'est servi de ce procédé pour déceler facilement la présence de la matière organique dissoute en proportion anormale dans les eaux douces. Pour cela, il introduit dans un ballon de la contenance de 25 à 30 centimètres cubes de l'eau à essayer, et il y ajoute quelques gouttes d'une solution de chlorure d'or, de manière à lui communiquer une légère teinte jaunâtre; ensuite il fait bouillir le liquide. Si l'eau ne contient que la quantité ordinaire de matière organique des eaux potables, elle conserve sa couleur jaunâtre, qui reste pure, même en prolongeant l'ébullition. Si, au contraire, l'eau renferme une proportion anormale de matière organique, elle brunit d'abord, puis elle prend une teinte violette ou bleuâtre qui annonce la décomposition du sel d'or par la matière organique. En prolongeant l'ébullition la teinte violette ou bleuâtre se prononce de plus en plus, si la proportion de matière organique est considérable; mais la coloration un peu brunâtre ou verdâtre du liquide suffit seule pour donner la certitude que la matière organique dépasse la proportion qui lui est ordinaire.

Nous avons décrit exactement le procédé indiqué par Dupasquier, parce qu'il présente pour le sujet que nous traitons en ce moment un très-grand intérêt. Ce mode opératoire, que nous avons été à même de contrôler, donne en effet un résultat très-concluant lorsqu'il s'agit d'une eau douce de source comparée à l'eau de rivière, de la Seine par exemple, qui est, comme on sait, très-chargée de matière organique aux abords de Paris; mais là s'arrête son application. Toutes les eaux minérales notablement ferrugineuses, et principalement sulfurées, acquièrent avec le chlorure d'or des teintes violettes et même noires, qui peuvent provenir aussi bien de la matière organique dissoute, que du sel ferreux et des sulfures alcalins. Ce réactif doit donc être exclu de l'analyse en tant qu'il s'applique aux eaux chargées de principes minéraux, capables de réagir sur lui à la manière de la matière organique des eaux douces.

C'est par un moyen à peu près semblable que Robinet père a dosé approximativement la matière organique des eaux douces : pour cela, il s'est servi d'une solution de nitrate acide d'argent, qui donne, suivant la proportion de matière organique contenue dans l'eau, un précipité diversement coloré. La principale objection que l'on puisse faire à ce procédé c'est que toutes les matières organiques ne décomposent pas les sels d'argent. Or, chacun sait combien est variable la nature de ces matières dans les eaux douces et surtout dans les eaux situées à proximité des populations.

Le permanganate de potasse ou caméléon minéral a été proposé depuis très-longtemps pour doser la matière organique des eaux, et dans ces derniers temps M. Monnier a cherché à rendre ce procédé pratique par la volumétrie ; en voici la description.

M. Monnier prépare une liqueur normale en dissolvant 1 gramme de permanganate de potasse très-pur dans un litre d'eau distillée, de manière que un centimètre cube d'eau représente 1 milligramme de sel.

D'autre part, il met dans un matras un demi-litre d'eau contenant $\frac{1}{2}$ centimètre cube d'acide sulfurique, que l'on chauffe à 90° + 0 et on y verse goutte à goutte à l'aide d'une burette graduée la liqueur titrée. A mesure que l'oxydation de la ma-

tière organique se produit, la solution normale se décolore et on reconnaît qu'elle est achevée lorsque le réactif conserve une coloration rouge persistante. Le nombre de centimètres cubes versés donne en milligrammes le poids du permanganate décomposé par un litre d'eau.

Ce mode opératoire n'indique pas la nature et la proportion exacte des matières organiques dissoutes dans les eaux. D'autre part, on lui reproche, non sans raison, de ne pas pouvoir s'appliquer à toutes les eaux douces ou minérales, parce que celles-ci contiennent quelquefois des substances organiques ou minérales qui sont plus ou moins détruites par le permanganate de potasse : nous citerons, par exemple, les nitrites, les sels de protoxyde de fer et les principes sulfurés.

Mais lorsqu'il s'agit de comparer la qualité de certaines eaux au point de vue de leur saturation en matières organiques, cette méthode fournit des résultats approximatifs que le chimiste ne doit pas dédaigner. C'est ainsi que M. Monnier [1] a pu reconnaître que l'eau des puits de Paris décomposait de 3 à 12 milligrammes de permanganate de potasse, et que les eaux les plus chargées en matières organiques étaient celles de la rue Saint-Antoine : les eaux de la Seine, à Bercy, décomposent 6 milligrammes de liqueur titrée, et celles prises à Passy 7 milligr. 1; les eaux de la Bièvre décomposent jusqu'à 58 milligrammes de permanganate, c'est-à-dire qu'elles contiennent dix fois plus de matières organiques que les eaux de la Seine.

Quelques années après la publication du mémoire de M. Monnier, M. Péligot a fait connaître une nouvelle méthode d'évaluer la proportion de matières organiques des eaux qui est fondée sur la propriété que possède le perchlorure de fer de désinfecter les eaux putrides en précipitant la totalité des matières organiques qu'elles contiennent [2]; voici comment ce chimiste indique d'opérer.

On prépare une solution titrée de perchlorure de fer avec 20 grammes de ce sel sublimé et 1 litre ou un demi-litre d'eau distillée.

D'une autre part, on fait usage d'un grand flacon jaugé, en verre, d'une capacité de 25 litres environ, ayant à quelques

1. Monnier, *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, 1860, t. II, p. 801.
2. Péligot, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, 1864, t. III, p. 213.

centimètres de son fond une tubulure en verre munie d'un robinet.

Après avoir rempli d'eau ce flacon, on y verse goutte à goutte la liqueur titrée de perchlorure de fer, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Lorsque les flocons ocreux sont rassemblés au fond du vase, on ouvre le robinet qui laisse écouler l'eau limpide qui les surnage. On ajoute une nouvelle quantité d'eau qu'il s'agit d'étudier, et on la traite comme précédemment par la solution de perchlorure de fer. En répétant quatre fois cette opération, on recueille rapidement dans la partie inférieure du vase le dépôt fourni par une centaine de litres d'eau.

M. Péligot fait observer que la quantité de réactif à employer doit être sensiblement égale à celle des matières minérales que l'eau renferme. Avec une moindre proportion, le précipité ferrugineux renferme du carbonate de chaux qu'on peut, d'ailleurs, en séparer à l'aide de l'acide chlorhydrique très-étendu, après avoir desséché et réduit en poudre ce précipité; on évite, du reste, la précipitation du carbonate de chaux en acidulant très-faiblement la solution de perchlorure de fer. On constate que l'eau limpide qui surnage le dépôt renferme un léger excès de liqueur normale, au moyen du prussiate de potasse.

Le précipité ferrugineux dans lequel toute la matière organique est condensée à la manière d'une laque contient 1,5 d'azote, ce qui représente en moyenne 40 pour 100 de substance organique azotée, lorsqu'on opère avec les eaux de la Seine ou de l'Ourcq, et son poids total varie entre 0gr,094 et 0gr,131 par litre d'eau.

Pour en connaître la composition, on l'analyse par les procédés ordinaires : ainsi, le carbone et l'hydrogène sont brûlés par l'oxyde de cuivre, l'azote est converti en ammoniaque par la chaux, et l'oxyde ferrique par la calcination simple.

M. Péligot convient que même par ce moyen, on ne peut pas apprécier la composition exacte de la matière organique engagée avec l'oxyde de fer qu'il considère à l'état d'hydrate de la formule $Fe^2O^3,3HO$.

Cependant, il pense que l'eau de la Seine contient surtout une substance organique appartenant à la classe de ces matières nombreuses, encore mal définies, désignées sous le nom de

*produits humiques*, qui ont pour l'oxyde de fer une affinité très-grande, et qui possèdent une grande analogie avec les acides crénique et apocrénique.

M. Péligot considère donc que la matière organique précipitée par le perchlorure de fer est azotée, et que l'analyse élémentaire de ce dépôt ocreux peut fournir des résultats comparables à ceux que donneraient le crénate et l'apocrénate de fer s'ils étaient soumis au même genre d'analyse : ainsi, du moment, où, suivant Mulder, l'acide apocrénique renferme du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, et de l'oxygène en proportions constantes, il est facile de reconstituer jusqu'à un certain point par le calcul la matière organique des eaux avec les quantités de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène obtenues en analysant le précipité ferrugineux d'une eau quelconque.

C'est là, on le comprend tout de suite, une hypothèse, mais qui ne semble pas très-éloignée de la réalité. Dans tous les cas, M. Péligot se croit autorisé à représenter par les nombres suivants, la composition d'un dépôt ferrugineux formé au sein de l'eau de Seine :

| | |
|---|---|
| Hydrate ferrique | 77,5 |
| Matière organique azotée | 4,8 |
| Oxyde de fer combiné avec cette matière | 17,7 |
| | 100,0 |

Avons-nous besoin d'ajouter maintenant que le mode de dosage indiqué par M. Péligot ne s'applique qu'aux eaux douces susceptibles de contenir de la matière organique provenant principalement des substances végétales, et qu'il ne pourrait servir avec les mêmes avantages au dosage des matières que renferment certaines eaux minérales thermales, telles que les eaux sulfurées.

Peu de temps après, M. Bellamy a signalé deux autres procédés; le premier qui consiste à doser à l'état d'acide carbonique, le carbone de la matière organique des eaux ; le second qui est basé sur l'emploi du sous-sulfate d'alumine qui, suivant son auteur, précipite mieux que le perchlorure de fer de M. Péligot, cette même matière organique. La proportion de cette dernière, sous forme de laque, se déduit de l'intensité de

coloration du dépôt alumineux obtenu. M. Bellamy compare l'intensité de cette coloration à une teinte type obtenue avec de l'eau colorée par une quantité déterminée de matières organiques, l'extrait de gentiane, par exemple.

M. Frankland croit que l'on peut déterminer la proportion des matières organiques d'une eau quelconque en dosant d'abord le carbone et l'azote par les méthodes ordinaires, en second lieu en évaluant l'azote de l'acide nitrique et de l'acide nitreux, et en troisième lieu en dosant l'azote de l'ammoniaque; la différence représenterait l'*azote organique*.

Toutes ces évaluations sont faciles à faire sans doute, mais une fois la proportion de ces corps simples connue, comment les reconstituer en matière organique par le calcul? Ce carbone et cet azote étaient-ils primitivement dans l'eau à l'état d'acide crénique, d'acide ulmique, de bitume, de matière organique azotée ou non azotée? Tels sont les différents problèmes qui se posent naturellement à l'esprit et contre lesquels tous les raisonnements viennent échouer.

Avant M. Frankland, M. Hervé Mangon [1] a imaginé de doser l'azote des matières organiques contenues dans les eaux d'irrigation par la combustion dans un tube à analyse organique du résidu des eaux; mais après avoir tenu compte de l'azote à l'état d'ammoniaque et d'acide nitrique, il s'est bien gardé, avec l'azote excédant, de reconstruire la molécule organique par un calcul ou approximation quelconque, ainsi que l'a fait M. Frankland.

On est maintenant en droit de se demander si les acides crénique et apocrénique, le bitume et la matière organique azotée soluble, ne peuvent pas se rencontrer dans une même eau. Ce sujet, il faut bien le dire, a été peu abordé par les chimistes : seul M. Liebig a admis l'existence d'une matière organique azotée et du bitume dans les sources d'Aix-la-Chapelle. Pour reconnaître ces substances, ce savant a évaporé jusqu'à siccité l'eau, préalablement neutralisée par l'acide chlorhydrique; le résidu chauffé au rouge a bruni, et il s'est volatilisé une petite quantité de sel ammoniac. En opérant avec une plus grande quantité d'eau, M. Liebig a remarqué que les produits gazeux répandaient une odeur prononcée de bitume.

1. *Expériences sur l'emploi des eaux dans les irrigations*. Paris, 1869, p. 6.

ns de dire dans
ence, et quelle
vient jamais à
ative des ma-
dissoutes dans les

ES EAUX

contredit celle
s satisfaisants.
u'à siccité, et à
dans une cap-
ncipes minéra-
eau minérale ;

tine de la con-
net sur un bain

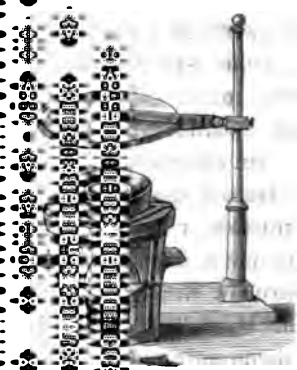


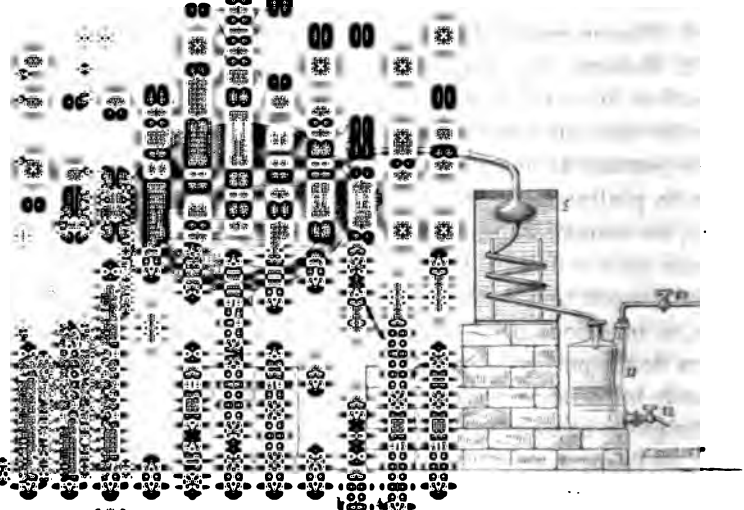
Fig. 43.

on n'arrête l'ex-

une approxima-
art, la prompte

que contiennent toutes

concentrant les eaux jus-
ture de 40 à 50 degrés,
peu près, les matières
en déterminer exacte-
description de l'appa-



en évaporation et dont

e chauffage venant d'un
peur.
l'introduction de la cap-
es en caoutchouc.
verre, terminé par un
noir est toujours rempli
net de manière à laisser
tenir la capsule ; chaque
u vide avant de tomber
ygène dissous n'a pas le

ter au-delà de 35 à 55°

degrés, suivant la nature plus ou moins altérable de l'eau.

6. Regard en verre pour surveiller l'ébullition de l'eau dans la capsule de platine.

7. Robinet d'arrivée de l'eau en vapeur dans le double fond.

8. Robinet de sortie de la vapeur d'eau condensée dans le double fond.

9. Robinet de communication avec le serpentin.

10. Robinet communiquant avec l'appareil faisant le vide : machine pneumatique, trombe à eau ou à mercure.

11. Flacon recevant l'eau condensée dans le serpentin.

12. Robinet de vidange de ce flacon. On ferme les robinets 9 et 10 avant d'ouvrir le robinet 12, afin de n'avoir à refaire le vide que dans cette partie de l'appareil.

En portant de nouveau, sur le plateau de la balance, la capsule de platine dans laquelle la concentration du liquide s'est faite, on connaît la proportion de matières minérales ou organiques qu'il contenait en dissolution.

On conçoit tout de suite que le procédé de M. Hervé Mangon, si ingénieux qu'il soit, peut être modifié dans quelques-unes de ses parties; mais le principe n'en a pas moins une grande importance pour le sujet qui nous occupe.

Malgré la basse température à laquelle se produit l'évaporation de l'eau, et sous l'influence du vide, on ne peut éviter que les bicarbonates de chaux et de magnésie perdent une petite quantité de leur acide carbonique, mais cette élimination se trouve compensée par l'eau de cristallisation que retiennent certains sels, tels que les sulfates de soude et de magnésie, et que les analystes inscrivent dans leurs travaux à l'état anhydre.

## CHAPITRE XLVII

### INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS OBTENUS PAR L'ANALYSE

L'analyse chimique des eaux, en général, se compose, comme chacun sait, de deux parties bien distinctes :

L'analyse expérimentale ou pratique;

L'analyse systématique ou théorique.

L'analyse expérimentale est celle qui a trait au dosage de tous les éléments, simples ou composés, qui font partie de l'eau, et tels que l'on parvient à les isoler par les réactifs, comme le soufre, l'iode, le brome, le chlore, les acides sulfurique et carbonique, la soude et la potasse.

Quoique par cette méthode on n'arrive pas à connaître la nature exacte des principes salins dissous dans les eaux, il est évident qu'elle est la plus importante, en ce que les résultats analytiques qu'on en retire sont le mieux l'expression de la vérité : c'est donc à tort, selon nous, que dans leurs écrits les chimistes omettent quelquefois de faire précéder l'analyse systématique de l'analyse expérimentale. Avec cette dernière, on met dans la main d'autres auteurs le seul moyen de contrôle qui permette de juger si l'analyse a été bien faite, puis, chose non moins importante, si la source a subi quelques modifications dans sa composition, par suite du temps ou des travaux de captage.

Mais l'étude des eaux en général, et la médecine en particulier, ne sauraient se contenter seulement de l'analyse expérimentale. Qu'importe au médecin, par exemple, de savoir qu'une eau minérale renferme des acides et des bases en quantité exactement déterminée : ce qu'il exige de la chimie, c'est que cette dernière lui apprenne comment les éléments sont combinés, afin qu'il puisse approprier l'agent médicamenteux selon le tempérament et la maladie des individus. C'est pour répondre à ce besoin qu'on a imaginé l'analyse systématique.

La manière d'interpréter les résultats fournis par l'analyse expérimentale, constitue, on peut le dire, le problème le plus difficile que le chimiste ait à résoudre ; malheureusement tous les travaux importants publiés jusqu'à ce jour sur ce sujet n'ont pu triompher des difficultés, et n'ont abouti qu'à des hypothèses plus ou moins vraisemblables. Cet état d'incertitude fait que chaque expérimentateur emploie une formule particulière, déduite autant des propriétés physiques et thérapeutiques de l'eau, que du résultat obtenu par l'analyse expérimentale ; de là, du moins en partie, toutes ces discordances que l'on observe dans la composition d'une même eau, mais analysée à des époques différentes et par plusieurs chimistes.

Depuis longtemps déjà l'on avait compris l'importance qu'il

y aurait à découvrir, tant au point de vue géologique que médical, la manière dont les acides et les bases sont combinés dans les eaux; pour cela on eut recours à la loi des affinités : c'est ainsi que l'on n'admettait pas qu'il pût se rencontrer dans une eau du chlorure de calcium avec du sulfate et du carbonate de soude, sans donner lieu à du chlorure de sodium, et à du sulfate et du carbonate de chaux.

Cette manière de voir, très-rationnelle sans doute, si les eaux ne contenaient qu'un ou deux sels au plus, ne peut être admise en principe; il ne faut pas oublier qu'une eau, telle qu'elle jaillit des entrailles de la terre ou qu'elle coule sur la surface du sol, est un mélange d'un assez grand nombre d'acides et d'oxydes dont l'affinité ne peut être exactement mesurée, ni par l'expérience, ni par la théorie, et cela parce qu'une foule de causes concourent à en modifier les effets. Quelques détails historiques puisés dans les écrits de Bergmann, Berthollet, Murray, Berzelius, Gay-Lussac et de H. Rose, ne seront peut-être pas de trop ici pour appuyer cette opinion.

Bergmann, auquel la chimie hydrologique du siècle dernier est redevable de plusieurs analyses très-intéressantes [1], avait posé en principe que tous les corps de la nature avaient une certaine tendance à se rapprocher les uns des autres ; de là le mot d'attraction qu'il employa le premier pour représenter cette force.

Quoique Bergmann ait parfaitement vu que diverses causes, parmi lesquelles il place la chaleur, la solubilité et enfin la présence de substances de nature différente, pouvaient troubler les effets de l'attraction, ce qu'il désignait alors sous le nom d'*attraction élective double*, cependant il n'en tint aucun compte en ce qui concerne l'analyse des eaux minérales. Ainsi, c'est à ce chimiste qu'est dû le procédé qui consiste à faire évaporer les eaux minérales jusqu'à siccité, à traiter le résidu salin par différents véhicules (alcool faible et concentré, eau froide et chaude), et enfin à déduire la composition primitive de l'eau elle-même par la nature des sels que l'on obtient ainsi.

Cette méthode, qui fut pendant longtemps la seule en cours dans l'analyse des eaux, et à laquelle on donne le nom de di-

1. Bergmann, *Opuscula physica et chimica* 1783, vol. I et IV.

recte, survécut même encore après les travaux de Berthollet, Murray et Gay-Lussac. Mais de nos jours on lui préfère la méthode dite indirecte, qui veut que l'on sépare chaque substance à l'aide des réactifs ordinaires, que l'on en détermine le poids, puis qu'on les combine par la voie empirique ou systématique ; que l'on change en *affinité* le mot *d'attraction élective double*, créé par Bergmann, et l'on a la représentation de cette force suivant laquelle deux substances salines de nature différente et mises en contact se décomposent de manière que l'acide le plus fort s'empare de la base la plus forte, et l'acide le plus faible de la base la plus faible. C'est l'étude des phénomènes qui s'accomplissent ainsi que, quelque temps après Bergmann, Berthollet reprit avec tant de sagacité.

Les travaux de Berthollet [1] mirent hors de doute à quels résultats erronés pouvaient conduire et l'application de la loi des affinités et le procédé suivi par Bergmann. A l'aide d'arguments que le temps s'est chargé de confirmer, ce savant démontra qu'un liquide tenant en dissolution plusieurs sels était capable de fournir des produits très-différents, suivant le mode d'évaporation et de refroidissement qu'on lui faisait subir. Il rappelle à cet égard l'expérience de Green qui a vu qu'une eau contenant de la soude, de la magnésie, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique donnait par l'évaporation du chlorure de sodium ; si au contraire l'eau est soumise à un froid assez intense pour la faire congeler, c'est du sulfate de soude qui cristallise.

Voici comment Berthollet s'exprime au sujet de la préexistence des sels dans les eaux [2] et sur les modifications que la chaleur apporte à leur constitution primitive.

« Cette différence, produite par la température, est donc une suite naturelle de la cause de la séparation des sels par cristallisation, et elle fait voir d'une manière convaincante qu'on ne doit point, dans la réalité, regarder les sels comme tout formés dans un liquide dont on peut les retirer, puisqu'en changeant les rapports de solubilité, on fait alterner les combinaisons qui se forment ; mais que c'est leur différence de solubilité

1. Berthollet, *Essai de statique chimique*, Paris, 1803.
2. Loc. cit., p. 130.

dans les circonstances où ils se trouvent qui produit leur séparation et leur cristallisation successives. »

La question ainsi posée ne tarda pas à être résolue d'une manière encore plus affirmative, si cela est possible, par Murray.

Ce chimiste, dans un premier mémoire [1], commence par se demander si les acides et les bases formaient des combinaisons binaires ou sels neutres; ou bien s'ils existaient en combinaisons réciproques, de manière que tous les acides étaient saturés par toutes les bases.

« Si l'on adopte, dit-il, la première supposition, qui est l'opinion la plus commune et peut-être la plus probable, il est au moins certain que l'état de combinaison peut être modifié par les opérations analytiques, et que les combinaisons binaires que l'on en obtient ne sont pas précisément celles qui existaient dans l'eau. »

En faisant évaporer une eau minérale chargée de chlorure de calcium, de sulfate de soude et de sulfate de chaux, il n'y a aucune expérience qui permette d'affirmer que le sulfate de chaux précipité soit précisément en même quantité que celui dissous : dans le liquide il est fort à croire au contraire qu'en réagissant l'un sur l'autre, et sous l'influence de la chaleur et de la concentration, le sulfate de soude et le chlorure de calcium ont donné naissance à du sulfate de chaux et à du chlorure de sodium.

Murray a cherché à se rendre compte de la préexistence de certains sels peu solubles et dissous dans la masse du liquide, par le temps qu'il ont mis à se précipiter. Mais il n'a pas tardé à s'apercevoir que quelques sels solubles ont la faculté d'accroître la solubilité d'autres sels peu solubles, le sulfate de chaux par exemple. Ce dernier peut donc rester en dissolution dans une quantité d'eau moins grande que celle qui lui est nécessaire, et alors qu'il est isolé de tous les principes salins contenus normalement dans les eaux minérales. D'où il conclut qu'il existe une différence très-grande entre les principes salins et la quantité qu'on en retire par l'analyse, et ceux qui y sont naturellement contenus.

Quant à considérer les sels dissous dans les eaux comme des

1. Murray, *Annales de chimie et de physique*, 1re série, t. XCVI, p. 217.

combinaisons réciproques, il pense que cette hypothèse est moins vraisemblable que celle qui a trait aux combinaisons binaires. « Car, dit-il, elle conduirait nécessairement à la conclusion que toutes les combinaisons des corps composés sont des combinaisons simultanées des éléments binaires. »

Dans un autre mémoire très-important, intitulé : *Formule générale d'analyse des eaux minérales* [1], Murray signale l'importance d'une méthode unique et rationnelle pour représenter la composition des eaux minérales appartenant à la même classe.

Et d'abord il rappelle que la méthode directe ou des dissolvants employée seule, ne peut conduire qu'à des erreurs. Comme Berthollet, il croit que l'évaporation d'une partie du véhicule a pour effet de changer l'état de combinaison des sels : d'où il résulte que les sels obtenus ne sont pas autre chose que des produits de l'opération, et nullement des sels tels qu'ils existaient primitivement dans l'eau. Ainsi, dit-il, tout ce qu'on peut faire avec précision, c'est de déterminer les éléments, et ensuite d'en former des combinaisons binaires, conformément à la manière de voir qu'on a jugée la plus probable.

Dans une analyse, Murray propose de représenter :

1° Les quantités d'acides et de bases obtenues par l'expérience ;

2° Les quantités de composés binaires comme déduites du principe que les composés les plus solubles sont les ingrédients ou les éléments : ce qui aura, dit-il, en même temps l'avantage d'offrir la composition la plus active qui puisse être assignée, et en conséquence, de mieux rendre compte des vertus médicinales que possèdent les eaux ;

3° Enfin les quantités de composés binaires, tels qu'ils sont donnés par évaporation ou par toute autre opération de l'analyse directe.

Berzelius, dans son travail sur les eaux de Carlsbad [2], pense que Murray a exagéré la différence qui existe entre le résultat de l'analyse et le véritable rapport des substances salines dissoutes dans les eaux minérales ; mais il pense aussi qu'il est impossible d'apprécier avec certitude le degré d'affinité qui existe entre les bases et les acides.

1. *Annales de chimie et de physique*, 1817, t. VI, p. 159.
2. Berzelius, *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. XXVIII, p. 258.

« L'analyse, dit-il, fait connaître ce que le composé renferme : mais la théorie nous dit que tout n'était réellement pas contenu dans l'eau comme on le trouve dans le résultat de l'analyse. On aurait tort d'essayer tout autre rapprochement, car il ne serait qu'une hypothèse vague. »

Cependant ce chimiste ne paraît pas trop éloigné de croire que quelques-unes des parties peuvent s'y trouver dans des proportions tout à fait identiques : dans les eaux de Carlsbad, par exemple, une base, la soude, existe en si grande quantité que le résultat de l'analyse ne peut pas différer beaucoup du véritable rapport. Tout le monde sait encore que dans les eaux de Vichy l'acide carbonique et la soude, dans les eaux sulfurées des Pyrénées, le soufre et le sodium, et enfin dans les eaux chlorurées, le chlore et le sodium, se rencontrent en quantité telle que l'on ne peut s'empêcher d'y reconnaître la préexistence du bicarbonate de soude, du sulfure et du chlorure de sodium. Nous en dirons autant du sulfate de chaux et du chlorure de sodium contenus en dissolution dans l'eau douce et l'eau de la mer.

Mais en est-il de même pour toutes les autres substances salines que l'analyse y décèle en quantités moindres? C'est là où, fait remarquer Berzelius, commence l'incertitude. L'application de la doctrine des proportions chimiques dans ce cas là ne peut être admise en principe. « On aperçoit facilement quel peu d'importance on doit accorder à cette idée, en considérant qu'il y a des substances qui se trouvent dans l'eau en proportions si petites, que le nombre des atomes des parties constituantes qui s'y rencontrent en plus grande quantité deviendrait tellement considérable, que le poids d'un ou plusieurs atomes tomberait dans les limites des errreurs qu'on ne peut éviter dans des recherches de cette nature [1]. »

Dans un mémoire important sur les forces chimiques [2], Gay-Lussac a été amené à conclure que, dans les dissolutions salines, les acides les plus forts ne se combinaient pas toujours avec les bases les plus fortes. Les exemples qu'il donne à l'appui de cette manière de voir lui permettraient plutôt de supposer que, dans les sels neutres, les acides et les bases peuvent s'é-

1. Loc. cit., p. 262.
2. *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. LXX. p. 429.

changer réciproquement, et cela indifféremment de leurs affinités chimiques.

Pour Gay-Lussac, une dissolution de plusieurs sels représente un véritable pêle-mêle entre les acides et les bases, ou en d'autres termes, les acides se combinent indifféremment avec les bases, et réciproquement.

En dissolvant deux sels dans l'eau, par exemple, il s'en forme deux nouveaux qui ont des rapports quelconques avec les deux premiers. Maintenant qu'une cause secondaire, comme l'insolubilité, la densité, la fusibilité et la volatilité apparaisse, alors il y aura trouble d'équilibre et séparation d'un sel, quelquefois même de plusieurs.

En appliquant aux eaux minérales ce principe, désigné par Gay-Lussac sous le nom d'*indifférence*, de *permutation* ou d'*équipollence*, il sera aisé de comprendre que les sels dissous changeront de nature suivant que l'action de la chaleur et même de l'air ambiant aura été plus prolongée, et cela jusqu'au moment où les sels insolubles commencent à paraître.

En effet, en perdant une partie de leur véhicule, soit artificiellement, soit spontanément, les eaux, par suite des doubles décompositions, qui s'opèrent, donnent des précipités qui, une fois formés, ne changent pas de nature ; tels sont le sulfate et le carbonate de chaux, le carbonate de magnésie, qui, sauf la quantité, se retrouvent dans le même état à tous les moments de la concentration ; mais il en est autrement des sels retenus en dissolution : leurs acides et leurs bases sont dans un état de mobilité tel que jamais l'analyse et même la théorie, ne peuvent rendre un compte exact de leur mode de combinaison.

Henri Rose [1], de son côté, n'est pas moins explicite : « Il est impossible, dit-il, d'apprécier avec exactitude la manière dont sont unis les principes constituants de deux sels, lorsque ceux-ci se trouvent dissous dans de l'eau, et qu'ils ne produisent pas de précipité soluble ou insoluble. Mais si nous admettons que, dans les dissolutions salines, les sels sont contenus à l'état de sels simples et non de sels doubles, ou d'autres combinaisons, ce qu'il y a de plus probable, c'est que la majeure

1. Henri Rose, *Traité d'analyse chimique*. 1843, 1re édition, t. II, p. 552.

partie du temps les sels existent à côté les uns des autres dans une dissolution telle qu'ils se séparent par la cristallisation lorsque l'eau s'évapore d'elle-même, ou à une température aussi peu élevée que possible. En pareil cas, le sel qui est le moins soluble se sépare le premier. »

Des eaux salines abandonnées à une lente évaporation pendant l'été il se sépare du sulfate calcique, puis du chlorure sodique, enfin du sulfate magnésique, en partie plus ou moins purs, en partie mêlés avec du chlorure sodique, et du chlorure magnésique, qui est le plus soluble des sels, reste dans l'eau mère. Par l'évaporation spontanée il ne se produit du sulfate sodique que quand il y a de l'acide et de la soude en excès, relativement à la magnésie et au chlore. »

Nous croyons en avoir dit assez pour bien faire comprendre que, quel que soit le mode analytique qu'on emploie, jamais on ne parvient à découvrir la manière dont tous les acides et toutes les bases sont combinés, et que si, dans certains cas, l'affinité peut être invoquée pour établir la constitution des sels prédominants dans une eau minérale, cette loi se trouve presque toujours en défaut lorsqu'il s'agit d'apprécier la nature des combinaisons que produisent entre eux les acides et les bases trouvés en quantité moindre par l'analyse; et cela se conçoit, lorsqu'on se rappelle, ainsi que nous l'avons dit en commençant, que l'affinité est une force qu'il n'est pas en notre pouvoir de mesurer avec certitude.

Ces conclusions nous conduisent donc à admettre, avec tous les chimistes dont nous venons de faire connaître les opinions, que l'interprétation des sels résultant de l'analyse chimique des eaux en général ne peut être assise que sur des hypothèses. M. Béchamp ne vient-il pas de signaler que lorsque les eaux étaient minéralisées par les sulfures alcalins ou alcalino-terreux ces sels se dissociaient en acide sulfhydrique et en oxydes alcalins ou terreux qui, dans leur état extrême de dilution, pouvaient exister les uns à côté des autres sans se combiner chimiquement?

M. Fresenius s'exprime ainsi : « Il est absolument indispensable que les chimistes s'entendent sur la manière dont on doit combiner entre elles les parties constituantes des eaux minérales. Tant que ce travail n'aura pas été fait, on ne pourra

comparer que le produit de leur analyse immédiate et non point celui de leur calcul [1]. »

Cette proposition ayant été soulevée de nouveau par plusieurs chimistes, nous allons essayer de la discuter.

Et d'abord est-il possible d'assigner à toutes les eaux minérales appartenant à une même classe une formule rationnelle et invariable pour tous les principes minéralisateurs? A notre avis, ce problème ne peut être résolu, du moins dans sa généralité.

Il est certain que dans toutes les eaux, minérales ou autres, il existe un certain nombre d'acides et d'oxydes en proportions telles que l'on a lieu de supposer qu'ils s'unissent ensemble, sinon en totalité, du moins en partie. Nous citerons, comme nous l'avons fait plus haut, l'acide carbonique et la soude ou la chaux, pour les eaux bicarbonatées, sodiques ou calciques; le soufre et le sodium ou le calcium, pour les eaux sulfurées sodiques ou calciques, et le chlore et le sodium pour l'eau de mer. Rien ne s'oppose donc à ce que ces divers éléments soient calculés de la sorte. Mais en est-il de même pour les autres corps dont les quantités, à peine appréciables à la balance dans quelques eaux, existent au contraire en proportion très-notable dans d'autres, et cela dans des eaux d'un même groupe. C'est là, il faut bien le dire, où commence la difficulté, et c'est là où viendront échouer toutes les interprétations rationnelles que l'on voudra indiquer.

En effet, pour qu'une méthode de classification de ces derniers principes élémentaires fût rationnelle, il faudrait que l'on s'astreignît à représenter toujours les mêmes acides en combinaison avec les mêmes bases. Mais il suffit d'examiner attentivement la somme de chacune des parties constituantes des eaux appartenant à la même classe, pour s'apercevoir tout de suite qu'à chaque analyse on serait obligé d'intervertir l'ordre qu'on s'est proposé de suivre. Ne sait-on pas déjà qu'à chaque variété d'eau (nous ne disons pas à chaque classe, ce serait encore pire) correspond un mode d'arrangement particulier que l'analyse, les propriétés physiques et même thérapeutiques font déjà pressentir; il semblerait même que le travail de la

1. Fresenius, *Précis d'analyse chimique quantitative*, trad. par Forthomme, 1847, p. 472.

minéralisation s'opère dans des conditions diverses, quelquefois pour chaque espèce, et toujours pour chacune des classes d'eaux que l'on a formées.

En résumé, s'il est encore facile de formuler toujours de la même manière certains principes minéralisateurs et dominants des eaux tant douces que minérales, et rangées dans une même classe, nous pensons que, pour ceux qui y existent en plus petite quantité, quelquefois même à l'état de traces, aucune interprétation générale ne peut leur être appliquée.

Dans un calcul d'analyse d'eau minérale le chimiste doit avant tout se préoccuper de convertir en sels solubles les acides et les bases qui, dans l'état ordinaire et suivant les lois qui régissent les affinités, donnent lieu à des sels insolubles. C'est donc par là qu'il faut commencer.

Nous n'ignorons pas qu'en cela la théorie ne répond pas à la pratique. En effet, si nous cherchons à nous rendre compte, pour les eaux avec excès d'acide carbonique, de la manière dont les sels neutres et insolubles ont pu se convertir dans le sein de la terre en sels acides et solubles, nous trouvons que, selon toute probabilité, ce sont les sels les plus solubles qui ont dû se produire les premiers, et ensuite les moins solubles. Que l'on fasse passer, par exemple, de l'acide carbonique dans des carbonates de chaux et de magnésie délayés dans une solution très-étendue de silicate de soude, on verra que l'acide carbonique, en réagissant sur le silicate de soude, donne dans le premier instant de la silice soluble et du carbonate neutre de soude ; puis l'acide carbonique, intervenant en plus grande quantité, fait passer le carbonate de soude à l'état de bicarbonate. A ce moment, les carbonates de chaux et de magnésie sont encore dans le même état qu'avant l'opération. Mais si on prolonge davantage l'action de l'acide carbonique, on voit d'abord le carbonate de magnésie disparaître peu à peu, puis une certaine partie du carbonate de chaux, et enfin l'un et l'autre entrer en dissolution à l'état de bicarbonates solubles à la faveur d'un excès de gaz. Pratiquement parlant, ce sont donc bien les sels les plus solubles qui se sont produits les premiers.

Mais que l'on calcule une analyse en partant des sels les plus solubles, pour passer ensuite aux sels moins solubles, alors on se trouve en présence de certains sels insolubles dont on ne

peut plus expliquer la préexistence dans l'eau. Tel est le cas des eaux qui contiennent beaucoup de chaux, de magnésie, avec des acides sulfurique et carbonique.

Dans cette circonstance la théorie doit donc faire l'inverse de la pratique, c'est-à-dire convertir d'abord les sels les plus insolubles en sels solubles, tels que les carbonates de chaux, de magnésie, de strontiane, de baryte, de fer et de manganèse pour terminer par les sels solubles et d'après les proportions relatives d'acides et de bases.

Voilà l'idée qui nous domine toutes les fois que nous avons à convertir par le calcul en combinaisons salines les acides et les bases fournis par l'analyse quantitative. En cela nous pensons être d'accord avec les chimistes les plus versés dans la pratique de l'analyse appliquée à l'hydrologie.

## CHAPITRE XLVIII

### ANALYSE DES EAUX DOUCES PAR LA MÉTHODE DES VOLUMES

(HYDROTIMÉTRIE)

Afin de déterminer très-sûrement et très-promptement la proportion des principales matières minérales tenues en dissolution dans les eaux douces de sources et les eaux de rivières, MM. Boutron et Félix Boudet ont fait connaître, dans le courant de l'année 1854, un procédé particulier auquel ils ont donné le nom d'*hydrotimétrique*.

La méthode que ces chimistes ont proposée est basée sur la réaction suivante. D'après le docteur Clarke, lorsqu'on verse de la teinture alcoolique de savon dans une eau très-peu chargée de sels terreux, il se produit par l'agitation une mousse persistante depuis le commencement jusqu'à la fin de l'opération et sans fournir de précipité, du moins appréciable. Au contraire, avec les eaux douces très-riches en sels calcaires et magnésiens, la première addition de la teinture de savon donne lieu à un précipité grumeleux, constitué par des sels organiques à base de chaux et de magnésie qui, en raison de leur moindre densité, viennent nager à la surface du liquide. C'est seulement

en ajoutant une nouvelle quantité de réactif, et alors que la chaux et la magnésie ont formé des sels gras insolubles que la mousse apparaît.

Le docteur Clarke, en indiquant cette réaction, a eu seulement en vue l'analyse des eaux destinées à l'entretien des chaudières à vapeur. Pour cela, il s'est servi d'une burette graduée et d'une liqueur titrée qui, dans l'espace de quelques minutes, décèle la présence de la chaux en quantité anormale, substance qui possède plus que toutes les autres la propriété de fournir des incrustations.

M. Boutron et F. Boudet, allant plus loin, ont pensé que le procédé du docteur Clarke pouvait être également appliqué à l'analyse des eaux douces de sources et de rivières employées aux divers usages de la vie.

Voici le détail le plus complet possible de cette partie importante de la chimie hydrologique [1].

Le nécessaire hydrotimétrique se compose :

1° D'un hydrotimètre ou burette graduée;

2° D'un flacon d'essai de 60 centimètres cubes de capacité et jaugé à 10, 20, 30, et 40 cent. cubes par des traits circulaires;

3° D'un flacon de liqueur d'épreuve (liqueur savonneuse);

4° D'un flacon d'eau distillée;

5° D'un flacon d'une dissolution d'oxalate d'ammoniaque au soixantième;

6° D'un flacon de nitrate de baryte titré à 20° pour 1 centimètre cube, ou nitrate de baryte, 2gr, 14, eau, 100 grammes;

7° D'une pipette divisée en dixièmes de centimètre cube;

8° D'un ballon jaugé par un trait circulaire marqué à la base du col;

9° D'une lampe à esprit-de-vin, avec un support pour maintenir le ballon au-dessus de la lampe;

10° D'un entonnoir de verre;

11° D'un tube agitateur;

12° D'un thermomètre pour déterminer la température de l'eau.

1. Tout ce qui concerne l'hydrotimétrie est un extrait d'une brochure intitulée : *Nouvelle méthode pour déterminer les proportions des matières en dissolution dans les eaux de sources et de rivières*, par MM. Boutron et F. Boudet. Paris, 1856.

Voyons d'abord comment ces chimistes préparent leur liqueur normale de savon : pour cela on prend :

| | |
|---|---|
| Savon de Marseille. . . . . | 100 grammes. |
| Alcool à 90° centésimaux . . . . . | 1600 — |

On dissout le savon dans l'alcool en chauffant jusqu'à l'ébullition, on filtre pour séparer les sels et les matières étrangères insolubles dans l'alcool, que le savon peut contenir, et on ajoute à la dissolution filtrée :

| | |
|---|---|
| Eau distillée. . . . . | 1000 — |
| On obtient ainsi. . . . . | 2700 — |

d'une liqueur que l'on ne peut employer sans l'avoir préalablement soumise à un essai qui en constate la valeur réelle, comme nous le dirons tout à l'heure : c'est la liqueur d'épreuve.

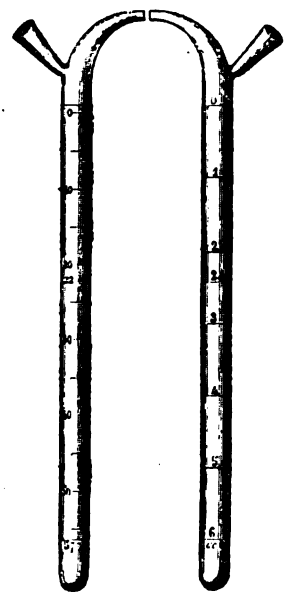


Fig. 46.

La burette servant à ce genre d'analyse, fig. 46, est graduée de telle manière qu'une capacité de deux centimètres cubes et quatre dixièmes de la burette, prise à partir d'un *trait circulaire* tracé au sommet de la burette, se trouve divisée en vingt-trois parties égales, et que les divisions suivantes sont parfaitement égales aux premières.

Chaque division représente 1 degré ; mais bien que pour chaque expérience la burette doive être chargée jusqu'au trait circulaire, le 0° n'est marqué qu'au-dessous de la première division. Pour expliquer cette particularité, MM. Boutron et F. Boudet font observer que la proportion d'eau adoptée pour chaque expérience est 1/25 de litre, ou 40 centimètres cubes ; et que, quelle que soit la composition de cette eau, on la considère comme formée de 40 centimètres cubes d'eau pure, et d'une proportion quelconque de matière

capable de décomposer le savon. Or, pour acquérir une certaine viscosité, et devenir capable de produire une mousse persistante, 40 centimètres cubes d'*eau pure* exigeant une division de liqueur d'épreuve, la première division de la burette a été réservée pour cet usage, et laissée en dehors de la graduation, afin que les divisions suivantes représentassent uniquement et réellement la quantité de savon décomposée par les matières dissoutes dans l'eau.

Pour établir le titre exact de la liqueur d'épreuve ou savonneuse, MM. Boutron et F. Boudet se servent d'une *liqueur normale* faite dans la proportion de 1 partie de chlorure de calcium fondu pour 4000 parties d'eau, soit $0^{gr}$, 25 de sel pour un litre d'eau distillée. D'après le calcul et les expériences, 23 divisions de la liqueur d'épreuve comprises entre le trait circulaire marqué au-dessus de 0° et le 23°, c'est-à-dire 22 degrés sont rigoureusement nécessaires pour produire une mousse persistante avec 40 centimètres cubes de la dissolution de chlorure de calcium titrée. Dans le cas où on obtiendrait un degré inférieur à 22°, on étendrait la liqueur savonneuse d'une nouvelle quantité d'eau, en calculant qu'il faut environ 1/23 de son poids d'eau pour diminuer sa force de 1°.

« D'après ce qui précède, disent MM. Boutron et F. Boudet [1], la dissolution normale de chlorure de calcium étant faite avec $0^{gr}$, 025 de chlorure pour un litre d'eau, contient évidemment $0^{gr}$, 01 de ce sel pour un vingt-cinquième de litre ou 40 grammes.

De là résulte que 22 degrés de liqueur d'épreuve sont neutralisés par 0,01 de chlorure, que 1 degré correspond à $\frac{0,01}{22} = 0,00045$ de ce sel, et enfin que chaque degré de liqueur d'épreuve neutralisée par 40 centimètres cubes de dissolution normale, représente $\frac{22}{0^{gr}01+25} = 0,0114$ de chlorure de calcium dans un litre de cette même dissolution.

« Ainsi, comme il est possible, à un demi-degré près, de juger le moment où il se produit une mousse persistante à la surface d'une dissolution, il est évident :

1 Loc. cit., p. 16.

1° Que la liqueur d'épreuve peut accuser $\frac{0,00045}{2}$ soit un quart de milligramme de chlorure de calcium dans 40 grammes d'eau, et doser avec plus d'exactitude encore tout autre sel terreux dont l'équivalent chimique serait plus considérable;

2° Qu'en opérant sur 40 centimètres cubes d'une dissolution de chlorure de calcium, on reconnaît à $\frac{0^{gr},0114}{2}=0^{gr},0056$, soit, 5 à 6 milligrammes près, la proportion de chlorure contenue dans un litre de cette dissolution.

« D'autre part, si, considérant le savon marbré du commerce comme ayant pour équivalent chimique 6453, et si, multipliant $0^{gr},25$ de chlorure de calcium par 6453, on divise le produit par l'équivalent du chlorure de calcium = 693,20, on obtient pour quotient $2^{gr},326$ qui représentent la portion de savon équivalente à $0^{gr},25$ de chlorure de calcium.

« On tire de là la conséquence qu'un litre de dissolution de chlorure de calcium doit exiger 23 décigrammes de savon, pour transformer les $0^{gr},25$ de sel calcaire en savon insoluble. Or, comme la graduation de la burette d'essai a été calculée de telle manière qu'en opérant sur 40 centimètres cubes de la dissolution normale, la division 23 et le degré 22 correspondent à la production de la mousse persistante, on peut admettre que chaque degré de la burette représente un décigramme de savon neutralisé par un litre de cette dissolution [1]. La composition de la liqueur d'épreuve et la graduation de la burette sont, on le voit, réglées dans de telles conditions, qu'en opérant sur 40 centimètres cubes d'une dissolution quelconque de chlorure de calcium, on peut savoir immédiatement, par le degré correspondant à la production de la mousse persistante, la proportion du chlorure contenu dans un litre de cette dissolution, et la proportion de savon qu'il doit neutraliser. »

MM. Boutron et F. Boudet font remarquer qu'au lieu de chlorure de calcium, si, comme cela arrive toujours, les eaux renferment des sels de chaux et de magnésie, le degré hydrotimé-

1. Le nombre exact serait $0^{gr},106$ de savon pour chaque degré hydrotimétrique, au lieu de $0^{gr},1$. Dans un calcul rigoureux il faudrait multipl. le nombre de degrés observé par $0^{gr},106$, on aurait ainsi en décigrammes le poids juste du savon neutralisé par 1 litre de l'eau examinée.

trique indique tout à la fois la proportion de chlorure de calcium et la proportion de savon neutralisé équivalentes à ces sels, pour un litre de l'eau examinée.

Rien de plus simple dès lors que d'obtenir ce double résultat pour une eau quelconque, puisqu'il suffit pour cela de déterminer, par une expérience rapide, combien 40 centimètres cubes de cette eau exigent de degrés de liqueur d'épreuve pour produire une mousse persistante.

Supposons, par exemple, qu'une eau ait donné le degré 20 ; ce degré fera connaître :

1° Le numéro d'ordre de l'eau examinée, dans une classification méthodique qui aurait pour point de départ l'eau pure représentée par 0° ;

2° La proportion de chlorure de calcium équivalente aux sels de chaux et de magnésie contenus dans un litre de cette eau, c'est-à-dire $0^{gr},0114 \times 20 = 0^{gr},228$ ;

3° La proportion de savon que neutraliserait un litre de cette eau, soit 20 décigrammes.

Mais, outre les sels de chaux et de magnésie, les eaux contiennent encore plusieurs substances qui jouissent de la propriété de produire avec les acides du savon des précipités insolubles, tels sont la silice, l'alumine, les sels de fer et de manganèse. Mais si on considère que la proportion de ces matières est toujours très-minime par rapport à la chaux et à la magnésie, on en conclut que leur présence ne peut conduire à des erreurs appréciables.

Avant de passer outre, nous allons indiquer la marche à suivre pour déterminer, à l'aide de l'hydrotimétrie, si une eau est plus ou moins pure et plus ou moins applicable à certains usages.

Les essais s'exécutent au moyen du flacon ci-après jaugé à 10, 20, 30 et 40 centimètres cubes (fig. 47) et de la burette graduée représentée à la page 744.

Lorsqu'on veut essayer une eau quelconque, on en mesure dans le flacon d'essai 40 centimètres cubes, et on y ajoute peu à peu la liqueur savonneuse, en essayant de temps en temps si elle produit par l'agitation une mousse légère et persistante. Le degré qu'on lit sur la burette, quand on a obtenu cette mousse, est le degré hydrotimétrique de l'eau examinée.

La mousse doit former à la surface de l'eau une couche régulière de plus d'un demi-centimètre d'épaisseur, et se maintenir au moins dix minutes sans s'affaisser.

Si l'eau soumise à l'expérience donne naissance à des grumeaux, lorsqu'on la mélange avec la liqueur hydrotimétrique, ou si son degré dépasse 25 à 30°, on doit en conclure que cette eau est trop chargée de sels de chaux et de magnésie pour qu'on puisse l'essayer telle qu'elle est, et qu'il est nécessaire de la mélanger avec de l'eau distillée, de manière à la ramener à un degré hydrotimétrique inférieur à 30 degrés. On y ajoute donc 1, 2 ou 3 fois, etc., son volume d'eau distillée, suivant qu'elle est plus ou moins impure, et cette addition se fait facilement à l'aide du flacon d'essai qui est jaugé de 10 en 10 centimètres cubes jusqu'à 40. Lorsque le mélange a été fait en proportions convenables, on peut opérer avec assurance, mais on doit avoir soin de compter le double, le triple ou le quadruple du degré observé suivant que l'on a ajouté 1, 2 ou 3 volumes d'eau distillée [1].

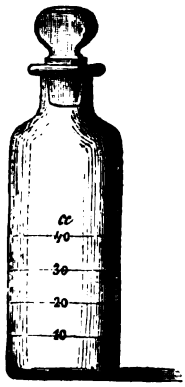


Fig. 47.

Le degré observé dans l'analyse représente :

1° Le nombre de décigrammes de savon que cette eau neutralise par litre ;

2° La mesure de sa pureté, ou la place qu'elle occupe dans l'échelle hydrotimétrique. Soit 20°, le degré observé, il en résulte que 1 litre de l'eau essayée neutralise 20 décigrammes ou 2 grammes de savon, et que cette eau porte pour numéro d'ordre 20° dans l'échelle hydrotimétrique.

1. Loc. cit., p. 33.

*Echellé hydrotimétrique des eaux de sources et de rivières.*

| DÉSIGNATION DES SOURCES. | ORIGINE DES EAUX. | DEGRÉS HYDROTIMÉTRIQUES |
|---|---|---|
| Eau distillée . . . . . | | 0 |
| — de neige . . . . . | Recueillie à Paris, déc. 1854 | 2°,5 |
| — de pluie . . . . . | — à Paris, déc. 1854 . . . | 3°,5 |
| — de l'Allier . . . . . | — à Moulins, 5 mars 1855. | 3°,5 |
| — de la Dordogne. . . | — à Libourne, près le pont du chemin de fer, 26 mars 1855 . . . . . | 4°,5 |
| — de la Garonne . . . | — à Toulouse, 9 mai 1855. | 5°,0 |
| — de la Loire. . . . . | — à Tours, 5 mars 1855. . | 5°,5 |
| — Idem. . . . . | — a Nantes, — | 5°,5 |
| — du puits de Grenelle. | — — 16 févr. 1855 . | 9°,0 |
| — de la Soude. . . . . | — — 25 déc. 1854. . | 13°,5 |
| — de la Somme-Soude. | — — id. | 13°,5 |
| — de la Somme (département de la Marne). | — — id. | 14°,0 |
| — du Rhône. . . . . | — — 17 avril 1855.. | 15°,0 |
| — de la Saône. . . . . | — — id. | 15°,0 |
| — de l'Yonne . . . . . | — à 1,000 mètres en aval de l'embouchure de l'Armançon, 17 avril 1855.. | 15°,0 |
| — de la Seine. . . . . | — au pont d'Ivry, 15 décembre 1854 . . . . . | 15°,0 |
| — Idem. . . . . | — au pont d'Ivry, 16 février 1855 . . . . . | 17°,0 |
| — Idem. . . . . | — à Chaillot, 16 fév. 1855. | 23°,0 |
| — de la Marne . . . . | — à Charenton, 12 f. 1855. | 19°,0 |
| — Idem. . . . . | — — 13 fév. 1855. | 23°,0 |
| — de l'Oise . . . . . | — à Pontoise, 5 avril 1855. | 21°,0 |
| — de l'Escaut. . . . . | — à Valencien., 5 av. 1855. | 24°,5 |
| — du canal de l'Ourcq. | — — 23 fév. 1855. | 30°,0 |
| — d'Arcueil. . . . . | — — id. | 28°,0 |
| — des Prés St-Gervais. | — — id. | 72°,0 |
| — de Belleville . . . . | — — id. | 128°,0 |

Il suffit donc, comme on voit, de comparer le degré hydrotimétrique observé avec l'un des nombres inscrits dans ce tableau pour connaître la valeur de l'eau mise en expérience.

MM. Boutron et F. Boudet ne se sont pas seulement bornés à déterminer en bloc la proportion de la chaux et de la magnésie contenue dans les eaux, ils ont fait de l'hydrotimétrie un véritable mode d'analyse quantitative de toutes les eaux douces. Les faits principaux sur lesquels ce procédé repose sont au nombre de trois :

1° La liqueur d'épreuve ou savonneuse titrée comme nous avons dit, forme avec les bases terreuses (chaux et magnésie)

des sels gras insolubles, ayant une composition parfaitement définie, l'action qu'elle exerce est exactement proportionnelle à leurs équivalents chimiques.

2° Lorsque le degré hydrotimétrique est inférieur à 25 et 30°, la liqueur d'épreuve est sans action sur les sels alcalins (potasse et soude).

3° Si l'on fait bouillir pendant un certain temps les eaux douces, les bicarbonates de chaux et de magnésie sont décomposés et ramenés à l'état de carbonates neutres. Après le refroidissement du liquide, on trouve que la moitié seulement du carbonate neutre de chaux s'est déposée, tandis que tout le carbonate de magnésie s'est redissous.

Pour connaître la proportion exacte de la chaux et de la magnésie renfermées dans une eau quelconque, on procède donc de la manière suivante :

A. On exécute un premier essai hydrotimétrique avec l'eau, et on note le résultat.

B. Dans un autre volume d'eau, on verse de l'oxalate d'ammoniaque qui sépare toute la chaux. Un essai hydrotimétrique indique par la différence avec la première opération, la quantité de chaux précipitée au moyen de l'oxalate d'ammoniaque.

C. On fait bouillir un troisième volume d'eau pendant 20 minutes au moins, afin d'en isoler une partie du carbonate de chaux. La solution, ramenée à son volume primitif avec de l'eau distillée, est filtrée, et essayée à l'hydrotimètre. Le nombre obtenu, comparé avec ceux observés, et avant l'ébullition, et avant la précipitation par l'oxalate d'ammoniaque, fait connaître la quantité de carbonate neutre de chaux précipitée par la chaleur.

Cette série d'analyses consiste donc à déterminer le degré hydrotimétrique de l'eau : 1° telle qu'on la puise ; 2° après l'avoir précipitée par l'oxalate d'ammoniaque ; 3° après qu'on en a isolé la moitié de la chaux, et on obtient comme résultat :

1° Le rang ou le numéro d'ordre de cette eau dans l'échelle hydrotimétrique, et, par conséquent, la proportion de savon qu'elle neutralise par litre ;

2° L'équivalent de toute la chaux qu'elle contient ;

3° L'équivalent de la magnésie ;

4° L'équivalent du carbonate de chaux précipité pendant l'ébullition.

Mais la chaux et la magnésie, ainsi que quelques autres substances propres à toutes les eaux, telles que la silice, l'alumine, etc., ne sont pas les seules qui jouissent de la propriété de décomposer la solution alcoolique de savon avec précipité. L'acide carbonique libre qui existe toujours en dissolution, se comporte encore de la même manière, d'où il résulte qu'une partie de la liqueur d'épreuve est employée à neutraliser cet acide.

Pour obvier à cette complication, MM. Boutron et F. Boudet indiquent de faire subir au résultat obtenu une légère correction basée sur l'expérience suivante :

Un litre d'eau peut dissoudre à froid 0gr,020 à 0gr,030 de carbonate neutre de chaux. Or, en prenant le poids le plus fort, soit 0,030, MM. Boutron et F. Boudet ont vu qu'il correspondait à 3° de l'hydrotimètre. Dans ce genre d'analyse, on doit donc abaisser le nombre hydrotimétrique de 3° représentant l'acide carbonique uni à la chaux.

Nous allons maintenant décrire, d'après MM. Boutron et F. Boudet, la marche à suivre pour déterminer tout à la fois l'acide carbonique et les sels de chaux et de magnésie dissous dans les eaux [1].

Après avoir constaté le degré hydrotimétrique de l'eau à l'état naturel, on en mesure, au moyen du flacon d'essai, une nouvelle quantité égale à 50 centimètres cubes, et on y ajoute 2 centimètres cubes de dissolution d'oxalate d'ammoniaque au soixantième ; on agite fortement le liquide en le battant au moyen d'un tube, et on l'abandonne pendant une demi-heure ; on filtre alors la liqueur, qui ne contient plus de sels de chaux, on en mesure 40 centimètres cubes, et on en prend le degré.

D'autre part, on remplit le ballon jusqu'au trait circulaire de l'eau que l'on veut analyser, et on la fait bouillir doucement pendant une demi-heure, au moyen de la lampe à esprit-de-vin, pour en dégager l'acide carbonique et en précipiter le carbonate de chaux ; on laisse refroidir complétement, on rétablit le

1 Loc. cit., p. 35.

volume primitif de l'eau bouillie en y ajoutant de l'eau distillée jusqu'au niveau du trait circulaire ; puis, après avoir fermé le ballon au moyen d'un bouchon, on agite l'eau avec le dépôt qui s'est formé ; enfin, on filtre et on prend le degré de 40 centimètres cubes de cette eau filtrée.

En dernier lieu on prend 50 centimètres cubes de cette même eau bouillie et filtrée, et on y ajoute 2 centimètres cubes d'oxalate d'ammoniaque, qui élimine la chaux que l'ébullition n'a pas précipitée à l'état de carbonate ; on agite avec le tube, on laisse reposer, on filtre et on prend le degré de 40 centimètres cubes de la liqueur filtrée.

Supposons que l'on ait trouvé :

1° Le degré hydrotimétrique de l'eau à l'état naturel = 25°
2° Le degré de l'eau précipitée par l'oxalate d'ammoniaque..... = 11°
3° Le degré de l'eau bouillie et filtrée..... = 15°
4° Le degré de l'eau bouillie, filtrée et précipitée par l'oxalate d'ammoniaque..... = 8°

On fait subir d'abord une correction au troisième résultat pour tenir compte du carbonate de chaux qui, en raison de sa solubilité dans l'eau, n'a pas été précipité par l'ébullition, cette correction consiste à retrancher 3 degrés du chiffre observé, c'est-à-dire, dans l'exemple actuel, 3 degrés de 15, ce qui donne 12 degrés.

Cette correction faite, voici comment on doit interpréter les quatre données différentes fournies par l'expérience :

1° La première, 25°, représente la somme des actions exercées sur le savon par l'acide carbonique, le carbonate de chaux, les sels de chaux divers et les sels de magnésie contenus dans l'eau essayée ;

2° La deuxième, 11°, représente les sels de magnésie et l'acide carbonique qui restaient dans l'eau après l'élimination de la chaux : par conséquent, 25° — 11 = 14° représente les sels de chaux ;

3° La troisième, 15, réduits à 12° après correction, représente les sels de magnésie et les sels de chaux autres que le carbonate.

25° — 12 = 13°, représente par conséquent le carbonate de chaux et l'acide carbonique ;

4° La quatrième, 8°, représente les sels de magnésie contenus dans l'eau, et qui n'ont été précipités ni par l'ébullition ni par l'oxalate d'ammoniaque.

Les sels de chaux et de magnésie étant représentés, les premiers par 14°, les seconds par 8°, et ensemble par 22°, il est évident que sur les 25 degrés de l'eau à l'état naturel, il en reste 3 pour l'acide carbonique.

En résumé, on peut conclure des observations précédentes :

1° Que l'acide carbonique, les sels de chaux et de magnésie contenus dans un litre de l'eau examinée équivalent à 25°
Que, par conséquent, un litre de cette eau neutralise 25 décigrammes ou 2gr, 50 de savon.
2° Que les sels de chaux équivalent à..... 14°
3° Que les sels de magnésie équivalent à..... 8°
4° Que l'acide carbonique équivaut à..... 3°
5° Que l'acide carbonique équivalant à 3°, le carbonate de chaux et l'acide carbonique réunis équivalant à 13°, le carbonate de chaux équivaut à..... 13° — 3° = 10°
6° Que les sels de chaux en totalité équivalant à 14° et le carbonate de chaux équivalant à 10°, le sulfate de chaux ou les sels de chaux autres que le carbonate équivalent à..... 14° — 10° = 4°

On voit ainsi que l'eau examinée contient :

1° Acide carbonique libre..... 3°
2° Carbonate de chaux..... 10°
3° Sulfate de chaux ou sels de chaux autres que le carbonate..... 4°
4° Sels de magnésie..... 25°

Au moyen du tableau ci-après, qui indique l'équivalent d'un degré hydrotimétrique, pour un litre d'eau, d'un certain nombre de corps, il est facile de traduire ces degrés en poids pour les sels, et en volume pour l'acide carbonique ; il suffit, pour cela, de multiplier le chiffre des degrés observés pour chaque corps en particulier, par le nombre correspondant à un degré hydrotimétrique de ce corps.

*Tableau d'équivalents en poids d'un degré hydrotimétrique pour un litre d'eau.*

| | |
|---|---|
| Chaux | 1° = 0gr,0057 |
| Chlorure de calcium | 1° = 0, 0114 |
| Carbonate de chaux | 1° = 0, 0103 |
| Sulfate de chaux | 1° = 0, 0140 |
| Magnésie | 1° = 0, 0042 |
| Chlorure de magnésium | 1° = 0, 0090 |
| Carbonate de magnésie | 1° = 0, 0088 |
| Sulfate de magnésie | 1° = 0, 0125 |
| Chlorure de sodium | 1° = 0, 0120 |
| Sulfate de soude | 1° — 0, 0146 |
| Acide sulfurique | 1° = 0, 0082 |
| Chlore | 1° = 0, 0073 |
| Savon à 30 p. 100 d'eau | 1° = 0, 1061 |
| Acide carbonique | 1° = 0lit,005 |

Dans le cas particulier que MM. Boutron et F. Boudet ont choisi, en supposant que la chaux se trouve dans l'eau à l'état de carbonate et de sulfate, et la magnésie à l'état de sulfate, on voit que l'eau analysée devait contenir :

| | | |
|---|---|---|
| Acide carbonique libre. | 3° = 3 × 0lit, 005 | = 0lit,015 |
| Carbonate de chaux . . | 10° = 10 × 0gr,0103 | = 0gr,103 |
| Sulfate de chaux. . . . | 4° = 4 × 0, 0140 | = 0, 056 |
| Sulfate de magnésie . . | 8° = 8 × 0, 0125 | = 0, 100 |

L'hydrotimétrie permet encore de connaître la quantité exacte d'acide sulfurique combiné avec les oxydes alcalins et terreux. Pour cela, après s'être assuré de la richesse en sulfate d'une eau au moyen de quelques gouttes de nitrate de baryte, on opère ainsi :

On prend 30 centimètres cubes d'eau et, guidé par le volume de sulfate de baryte obtenu, on y verse un nombre quelconque, soit 10 degrés de la liqueur de nitrate de baryte titrée, c'est-à-dire 5/10 de centimètre cube, équivalant à 20° pour 1 centimètre cube. Le degré hydrotimétrique de l'eau examinée étant 20°, par hypothèse, les 10° de solution de baryte ajoutés le portent à 30° ; on agite le mélange, on laisse le précipité se réunir, on filtre et on procède à un essai hydrotimétrique. Supposons que ce degré soit 24, on en conclut que la baryte précipitée par l'acide sulfurique des sulfates contenus dans l'eau correspond à 30° — 24° = 6° hydrotimétriques : il ne suffit plus que de calculer la valeur en acide sulfurique, d'après la table des équivalents; or, puisque 1° représente 0,0082, il est clair que les 6° représenteront 0,0492 d'acide sulfurique.

# CHAPITRE XLIX

## EXEMPLE D'UNE ANALYSE D'EAU MINÉRALE

Toute analyse d'une eau, soit douce, soit minérale, se compose de deux parties distinctes : l'une qui se pratique sur le lieu où l'eau est située, l'autre dans le laboratoire.

Les opérations que l'on exécute sur place ont pour but :

1° De connaître la constitution géologique du sol ;

2° D'observer le captage, l'aménagement et le débit de l'eau ;

3° D'étudier les propriétés physiques et chimiques de l'eau ;

4° De fixer l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique libres et combinés ;

5° De faire plusieurs expériences sulfurométriques ;

6° De séparer l'air tenu en dissolution dans l'eau ;

7° De recueillir les gaz spontanés ;

8° De puiser la quantité d'eau nécessaire pour le travail du laboratoire ;

9° De ramasser les dépôts naturels, et enfin de faire sur place toutes les opérations indispensables pour le sujet que l'on se propose d'élucider.

Le travail du laboratoire a pour but de déterminer la nature et la quantité des principes minéraux gazeux et autres, et de poursuivre l'examen des substances recueillies sur place, d'après les procédés indiqués dans le cours de cet ouvrage.

L'analyse des eaux douces et des eaux minérales bicarbonatées, sulfatées et chlorurées, se pratique généralement de la même manière : dans les unes et dans les autres on a, en effet, à reconnaître et à doser des acides, des oxydes et des corps simples. L'analyse des eaux sulfurées sort du cadre des précédentes, mais seulement en ce qui concerne le dosage des principes sulfurés. Cette opération achevée, les modes de séparation et de dosage des autres matières salines sont à peu près identiques.

Comme spécimen nous allons faire connaître les détails d'analyse d'une eau minérale, choisie parmi les moins minéralisées. Pour cela nous avons recours à l'eau minérale et thermale de Néris (Allier), que sa faible minéralisation peut, jusqu'à un certain point, faire classer parmi les eaux douces, mais que sa température élevée ne peut distraire des eaux minérales : en décrivant la série d'expériences, telles que nous les avons exécutées pour séparer les matières minérales et les gaz qu'elle renferme, et pour en déterminer la proportion, on aura tout à la fois sous les yeux un exemple d'analyse d'une eau douce et d'une eau minérale.

### OPÉRATIONS FAITES A LA SOURCE.

L'examen des lieux où existent les sources de Néris nous montre tout de suite un sol essentiellement primitif et compacte. On trouve dans le voisinage de cette ville le granit à grains fins, mélangé au

gneiss, le granit porphyroïde et la pegmatite. Les sources ont leurs griffons au point de jonction de la pegmatite et du granit porphyroïde, espèces minérales à base de silicates, qui nous font déjà supposer que l'eau est notablement chargée de silice, et que les alcalis (soude et potasse) doivent l'emporter sur les oxydes terreux : nous verrons plus loin cette présomption se confirmer, du moins en ce qui concerne la soude.

La source principale, ou le puits de César, qui fait le sujet de cet article, est captée dans un mur en maçonnerie, de forme ronde, qui éloigne, par son mode de construction, toute crainte de l'intervention des eaux douces avoisinantes.

### § Ier. — Examen des propriétés physiques et chimiques.

| | |
|---|---|
| Limpidité. . . . . | très-grande. |
| Couleur. . . . . | incolore. |
| Odeur. . . . . | nulle. |
| Saveur . . . . . | nulle. |
| Toucher . . . . . | aucune impression particulre. |
| Température (4 obs.) . . . . | 52° C. |

*Le papier bleu de tournesol* n'y subit aucune coloration rouge appréciable.

*Les acides minéraux* dégagent, avec l'eau puisée à la source, quelques bulles d'acide carbonique; mais avec celle ramenée à la température ordinaire on n'aperçoit aucun dégagement gazeux, l'acide carbonique mis en liberté s'étant dissous dans la masse du liquide.

*L'eau de chaux* versée goutte à goutte dans l'eau minérale, chaude ou froide, donne naissance, dans le premier moment, à un très-léger précipité blanc de carbonate de chaux, qui disparaît par l'agitation. Par l'addition d'une plus grande quantité de réactif, le précipité devient plus abondant et ne se redissout plus dans le liquide. Cette réaction indique l'existence de l'acide carbonique libre en quantité minime, puisque le papier de tournesol n'a pas viré au rouge.

*L'ammoniaque* paraît d'abord sans action; mais avec le temps il se forme un très-léger précipité blanc provenant de ce que le bicarbonate de chaux a passé à l'état de carbonate neutre et insoluble.

*Les acétates neutre et basique de plomb* produisent un dépôt assez abondant et très-blanc. D'où on conclut à l'absence de l'acide sulfhydrique ou d'un sulfure quelconque; du reste une pièce d'argent s'y conserve tout à fait incolore.

*Le chlorure de baryum* acidulé par l'acide chlorhydrique précipite d'une manière notable : quantité assez grande de sulfate.

*Le nitrate d'argent acide* fournit un précipité parfaitement blanc et très-notable : existence de chlorures assez abondants.

*L'oxalate d'ammoniaque avec excès de base* donne un précipité blanc très-apparent : présence de la chaux.

*Le phosphate de soude ammoniacal* ne donne lieu à aucun précipité, sans doute parce que le phosphate ammoniaco-magnésien est tenu en dissolution dans le liquide.

*Le cyanure jaune de potassium et de fer* ne produit aucun précipité ni

d'un sel de fer à

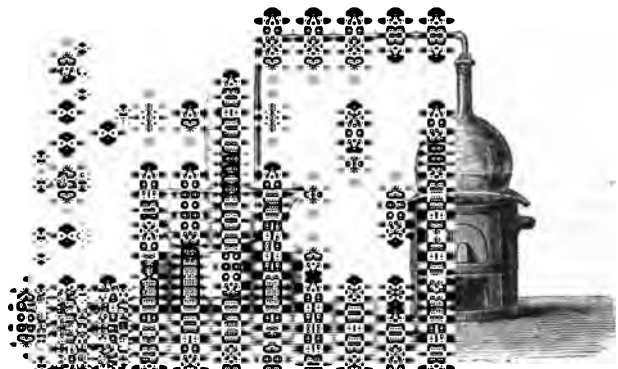
à l'eau minérale
os on voit nager
sel de protoxyde

loration dans le
lange a pris une

d'aspect d'abord,
de un très-léger
si bien à la pré-
, dont la propor-

et combiné.

es cubes et bou-
mmoniaque caus-
tres cubes d'une
de de la pipette
bes d'eau miné-



er flacon, et ainsi

étiquetés, pour être

s.

ment connue, que
ous y adaptons, à

l'aide d'un bouchon de liége fin, un tube recourbé plein également d'eau minérale. L'extrémité de ce tube se rend sous un flacon plein d'eau minérale et renversé dans une capsule de porcelaine. L'appareil monté comme le représente la figure 49, et entièrement purgé d'air ambiant, est placé sur un fourneau, et chauffé jusqu'à l'ébullition; il se dégage des gaz qui se rendent dans le flacon, et lorsque le niveau du liquide qu'il contient ne change plus, on considère l'opération comme achevée. On introduit dans le mélange gazeux quelques fragments de potasse caustique, qui enlève tout l'acide carbonique; on bouche le vase et on entoure son orifice avec de la cire fondue, afin qu'il puisse subir le transport sans absorber de l'air atmosphérique. On réitère une seconde fois cette opération, et on réserve pour le travail du laboratoire la détermination de la nature et de la proportion du gaz qui est contenu avec l'eau alcaline dans les deux flacons.

### § IV. — Séparation des gaz spontanés.

Trois flacons bouchés à l'émeri, pouvant contenir 4 à 500 grammes, sont entièrement remplis d'eau minérale, et on assujettit sur l'orifice de chacun d'eux, à l'aide d'une ficelle disposée en croix, un entonnoir en verre, qui se trouve ainsi faire corps avec le flacon.

Ces trois appareils, complétement purgés d'air, sont à tour de rôle renversés dans la source et maintenus à 15 à 20 centimètres de la surface de l'eau. Lorsque tout le liquide a été chassé par le gaz spontané, on enlève les entonnoirs, on bouche les flacons sous l'eau, on les retire et on les goudronne avec soin.

Aussitôt après cette opération on détermine la température ambiante et on prend note de la pression atmosphérique.

### § V. — Puisement de l'eau.

Une grande bonbonne, de la contenance de 55 à 60 litres, parfaitement nettoyée avec l'acide chlorhydrique étendu d'eau et rincée à plusieurs reprises avec de l'eau minérale, est ensuite remplie. On la bouche et on la goudronne après avoir assujetti le bouchon à l'aide d'une ficelle.

### § VI. — Précipitation de l'eau minérale par le nitrate d'argent

L'eau thermale de Néris étant peu minéralisée, nous en prenons 8 litres que nous versons dans deux grands vases à précipité. Après l'avoir sursaturée par l'acide nitrique pur, nous y ajoutons un léger excès de nitrate d'argent. On abandonne le tout au repos, et lorsque le précipité s'est rassemblé, on décante le liquide clair. Le dépôt, occupant le volume de 250 grammes, est versé à l'aide d'un entonnoir dans un flacon à l'émeri, pour être soumis à un examen ultérieur.

## TRAVAIL DU LABORATOIRE.

### § Ier. — Détermination de la densité.

Un appareil à densité parfaitement sec à l'intérieur et à l'extérieur est

porté sur le plateau d'une balance. Vide, il pèse. . . . . 34gr,305
et plein d'eau distillée à 15°. . . . . 43 610

Le poids de l'eau distillée est donc de. . . . . 9gr,305
L'appareil, desséché de nouveau et rempli d'eau minérale ramené également à 15°, pèse. . . . . 9,317

$$\frac{9,317}{9,305} = 1,0012$$

La densité de l'eau distillée étant 1000, celle de l'eau de Néris est donc de 1,0012.

## § II. — Dosage de l'acide carbonique libre et des carbonates.

Les trois flacons dans lesquels nous avons mélangé du chlorure de baryum ammoniacal avec 400 centimètres cubes d'eau minérale sont débouchés les uns après les autres, et le précipité blanc de carbonate et de sulfate de baryte de chacun des vases, est recueilli sur trois filtres séparés; le dépôt est lavé le plus rapidement et le mieux possible avec de l'eau distillée, en plaçant sur l'entonnoir une lame de verre qui empêche l'absorption de l'acide carbonique ambiant; on enlève le filtre contenant le précipité encore humide et on le jette dans un vase à précipité contenant de l'acide chlorhydrique étendu. Le carbonate de baryte seul se dissout; la liqueur acide sert à rincer chacun des vases sur les parois intérieures desquels du carbonate et du sulfate de baryte se sont fixés fortement.

La solution de chlorure de baryum filtrée et chauffée est ensuite additionnée d'un léger excès d'acide sulfurique qui précipite du sulfate de baryte. Ce sel, recueilli sur un filtre, est lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage en sortent pures, et chauffé au rouge au contact de l'air, dans un creuset de platine taré.

Le poids du sulfate de baryte obtenu dans ces trois opérations, et après en avoir défalqué celui des cendres du filtre, soit 1 milligramme, a été trouvé de :

| | |
|---|---|
| Première expérience. . . . . | 0,8371 |
| Deuxième — . . . . . | 0,8370 |
| Troisième — . . . . . | 0,8366 |
| Moyenne. . . . . | 0,8369 |

Pour savoir à combien d'acide carbonique correspond ce poids de sulfate de baryte, on établit la proportion suivante :

$$\underbrace{1458}_{\text{Equiv. du sulfate de baryte.}} : \underbrace{275}_{\text{Equiv. de l'acide carbonique.}} :: \underbrace{0,8369}_{\text{Quantité trouvée.}} : x$$

ou

$$\frac{8369 \times 275}{1458} = 0,1571$$

Comme l'opération a été effectuée avec 400 centimètres cubes d'eau, il ne s'agit plus que de multiplier le poids de l'acide carbonique obtenu par 400 centimètres cubes pour connaître le poids de l'acide carbonique libre et combiné renfermé dans 1 litre.

$$0{,}1571 \times \underbrace{400 \text{ cc.}}_{\text{Eau minérale mise en expérience.}} = \underbrace{0{,}3928}_{\text{Acide carbonique pour 1000 cc.}}$$

Un litre d'eau minérale a donc donné 0,3928 d'acide carbonique libre et combiné avec les bases alcalines, terreuses et métalliques.

### § III. — Dosage de l'oxygène et de l'azote dissous.

L'un des flacons contenant l'oxygène et l'azote qui ont été séparés de l'eau minérale par la chaleur, et traités par la potasse pour en absorber l'acide carbonique, est débouché sous le mercure. D'une autre part, on remplit de mercure une éprouvette graduée en demi-centimètres cubes, et on y fait arriver 50 à 60 centimètres cubes du mélange gazeux ; on mesure exactement le volume de celui-ci, en ayant le soin de le noter, ainsi que la température ambiante et la pression barométrique. On ajoute encore une petite quantité de solution de potasse caustique, afin de s'assurer si le gaz carbonique a été bien absorbé à la source.

Le volume du résidu gazeux, dans lequel on suppose l'existence de l'oxygène et de l'azote, est traité de la manière suivante : on introduit dans l'éprouvette, une balle formée de gomme arabique pulvérisée et d'acide pyrogallique en solution très-concentrée ; on abandonne le mélange à lui-même, pendant plusieurs heures, en imprimant à l'éprouvette quelques secousses afin de faciliter l'absorption de l'oxygène, et on voit alors que le pyrogallate de potasse ne fait pas subir de diminution au volume du gaz.

On place l'éprouvette dans la cuve à eau et on lit le nombre de demi-centimètres cubes de gaz azote restant.

En réitérant ce genre d'analyse avec le contenu du second flacon préparé sur les lieux, on arrive aux résultats suivants :

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

| | |
|---|---|
| Volume du gaz après l'absorption par la potasse | 17 cent. cubes. |
| Température ambiante. . . . . | 18 degrés. |
| Pression barométrique. . . . . | 759 millimètres. |
| Eau minérale mise en ébullition . . . . . | 1 lit,226 |

Nous commençons par déduire de la pression trouvée la tension du gaz humide à la température de 18° (Voyez le tableau relatif à la tension de la vapeur d'eau) qui est 15$^{mm}$,35. Ce calcul montre que la pression de 759 millimètres n'est plus que de 743$^{mm}$,65.

Il s'agit maintenant de ramener le volume primitif de l'azote à la pression normale de 760 millimètres. Pour cela, nous établissons la proportion suivante :

$$760 : 743{,}65 :: 17^{cc} : x$$
$$\frac{74365 \times 17}{760} = 16^{cc}{,}62$$

Mais ces 16$^{cc}$,62 d'azote sont à la température de 18°. On dit alors :

$$1 + (18 \times 0{,}00367) : 1 :: 16{,}62 : x$$

$$\frac{16{,}62}{1 + (18 \times 0{,}00367)} = 15^{cc},98$$

En divisant les $15^{cc},98$ de gaz azote sec, ramené à 0° et à la pression normale de 760, par le volume de l'eau de laquelle il a été retiré, on obtient le volume exact contenu dans un litre d'eau minérale, soit, $13^{cc},03$.

Une seconde expérience exécutée de la même manière a donné. 12,81

Et une troisième . . . . . 13,18

La moyenne de ces trois analyses est donc de 13 centimètres cubes de gaz azote pour 1 litre d'eau, et nous constatons l'absence complète de l'oxygène.

## § IV. — Analyse des gaz spontanés.

On fait arriver sous une éprouvette graduée, pleine de mercure, le gaz de l'un des flacons qui a été recueilli à la source même. Après en avoir déterminé avec soin le volume qui est de 75 centimètres cubes, nous y ajoutons une solution concentrée de potasse caustique : après plusieurs agitations, 9 centimètres cubes d'acide carbonique ont été absorbés. Le résidu gazeux est transporté dans une cuve à mercure, et l'on y met une balle d'acide pyrogallique. Après vingt-quatre heures, et en agitant de temps à autre l'éprouvette, la balle n'a pas changé le volume du gaz, d'où nous tirons la conclusion que l'oxygène y fait défaut.

Les 9 centimètres cubes d'acide carbonique représentent, en centièmes, 12,00 p. 100 du gaz spontané. Une seconde expérience, avec un autre flacon de gaz, nous a donné 11,18 p. 100, et enfin une troisième 11,26. La moyenne est de 11,48.

Ainsi le gaz spontané se trouve composé de la manière suivante :

| | |
|---|---|
| Azote. . . . . | 88,52 |
| Acide carbonique . . . . . | 11,48 |
| | 100,00 |

## § V. — Dosage de l'acide sulfurique.

Nous faisons évaporer avec soin un litre d'eau minérale transportée dans la bonbonne, jusqu'à 125 centimètres cubes environ, avec une petite quantité d'acide chlorhydrique. On filtre la liqueur, et après l'avoir portée à la température de 60 à 80°, nous y versons un excès de chlorure de baryum. Ce sel donne lieu à un précipité qui est recueilli sur un filtre sans plis, lavé, puis chauffé au rouge dans une capsule de platine tarée. Lorsque le papier est entièrement réduit en cendres, nous pesons de nouveau le vase de platine, et nous trouvons qu'il contient 0,629 de sulfate de baryte. D'après les tables de Poggendorff (Voyez *sulfate de baryte*), ce poids de sulfate de baryte est l'équivalent de 0,2169 d'acide sulfurique.

| | |
|---|---|
| Une seconde expérience nous a donné . . . . . | 0,2199 |
| Et une troisième. . . . . | 0,2220 |
| La moyenne est de . . . . . | 0,2196 |

## § VI. — Acide chlorhydrique.

Nous mesurons un litre d'eau minérale, nous l'acidulons fortement par l'acide nitrique, et nous y versons un léger excès d'une dissolution de nitrate d'argent. Lorsque le précipité de chlorure d'argent s'est bien rassemblé au fond du vase, ce qui arrive après vingt-quatre heures, nous décantons la plus grande partie du liquide clair, et nous jetons le reste sur un petit filtre sans plis. Le chlorure d'argent est recueilli; nous le lavons et nous plaçons le filtre qui le contient entre des feuilles de papier Joseph. Dès qu'il est sec, on détache le chlorure d'argent que l'on met dans un creuset de platine pesé, et le filtre sur le couvercle de ce vase. Le filtre est brûlé complétement au rouge, et le creuset avec le chlorure d'argent est seulement chauffé sans le fondre jusqu'à ce qu'il ait perdu toute son eau.

La balance nous indique un poids de 0gr,439 de chlorure d'argent. Or, si nous consultons les tables de Poggendorff, nous voyons qu'il correspond à 0,1113 d'acide chlorhydrique.

| | |
|---|---|
| Une seconde analyse, faite de la même manière, a donné. . . | 0,1120 |
| Et une troisième . . . . . | 0,1117 |
| La moyenne est donc de . . . . . | 0,1116 |

## § VII. — Recherche de l'iode et du brome.

L'abondant dépôt blanc que nous avons obtenu à la source, en précipitant par le nitrate d'argent 8 litres d'eau minérale acidulée par l'acide nitrique, est recueilli sur un filtre et lavé. Lorsqu'il est encore humide, on le détache du filtre et on le place dans un ballon avec 4 ou 5 fois son volume d'eau de chlore bien pure. On abandonne le tout pendant quarante-huit heures, en agitant de temps à autre. Dans cette opération, nous avons pour but de décomposer l'iodure et le bromure d'argent par le chlore, et de produire avec l'excès de ce corps des chlorures d'iode et de brome solubles dans l'eau. La solution filtrée est additionnée d'une très-petite quantité de potasse à l'alcool très-pure, et surtout reconnue exempte d'iode et de brome, puis évaporée jusqu'à siccité dans un creuset de platine, et enfin le résidu est calciné. Le mélange de chlorure, d'iodure, et au besoin de bromure de potassium, est dissous dans une petite quantité d'eau dans laquelle on verse un gramme environ d'éther sulfurique et un peu d'amidon. L'addition de quelques gouttes d'acides sulfurique et nitrique développe tout de suite une coloration bleue très-prononcée avec les grains de fécule qui gagnent le fond du tube, tandis que l'éther surnageant reste incolore.

Cette opération montre donc l'existence de l'iode et l'absence du brome dans les eaux de Néris.

Nous nous sommes encore assuré que cette eau contenait de l'iode au moyen des conferves, qui, ainsi que nous l'avons déjà dit, soustraient rapidement ce métalloïde à toutes les eaux. Pour cela, des conferves récentes ont été desséchées avec soin à l'étuve, réduites en poudre, et on en a fait une pâte à l'aide d'une solution de potasse à l'alcool pure au 1/20. La matière est placée dans un creuset de platine et chauffée à une température très-élevée. On épuise par l'eau le résidu

de la calcination, et la liqueur filtrée est évaporée jusqu'à siccité. Les sels sont traités par une petite quantité d'eau distillée qui les dissout presque en totalité. La solution, occupant un très-petit volume, additionnée d'éther sulfurique et d'amidon en grains, et enfin de quelques gouttes d'acides sulfurique et nitrique, se colore notablement en bleu. L'iodure d'amidon ne tarde pas à se précipiter, et l'éther qui le surnage reste incolore.

Cette expérience confirme donc la précédente.

## § VIII. — Recherche et dosage de la silice et de la chaux.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, dans le plus grand nombre des analyses on dose la silice, l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie successivement et avec la même quantité d'eau : mais, pour le cas qui nous occupe, on ne peut séparer l'oxyde de fer et la magnésie qu'en opérant avec plusieurs litres de liquide, ces substances n'y entrant qu'en proportion très-minime. Il ne sera donc question dans ce paragraphe que de la silice et de la chaux.

Pour cela, nous faisons évaporer jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine et avec un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, deux litres d'eau minérale de Néris. Le résidu, après avoir subi une légère calcination qui rend la silice complétement insoluble, est additionné d'une petite quantité d'eau (60 centimètres cubes), contenant la vingtième partie de son poids d'acide chlorhydrique ; on reporte la capsule sur le feu, et lorsque les sels se sont redissous, on jette le liquide sur un filtre. La silice que l'on recueille ainsi est lavée avec de l'eau tiède, et on la chauffe à une température élevée, dans un creuset de platine taré jusqu'à ce que le filtre soit réduit en cendres.

L'expérience nous indique un poids de 0,2223 qui, divisé par 2, donne pour 1 litre d'eau. . . . . 0,1111
Une seconde expérience a donné. . . . . 0,1094
Une troisième expérience a donné . . . . . 0,1145

La moyenne est donc de (les cendres défalquées). . . . . 0,1116

Voilà pour la silice.

La première liqueur acide, de laquelle on a séparé la silice par le filtre, est sursaturée d'ammoniaque caustique. Celle-ci donne lieu à un très-léger trouble et, plus tard, à quelques rares flocons d'hydrate de sesquioxyde de fer; on filtre, et dans le liquide clair on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque. Par l'addition de ce réactif, il se précipite de l'oxalate de chaux, que l'on recueille sur un filtre, lave et sèche entre deux feuilles de papier Joseph ; on le place ensuite dans un creuset de platine taré, et on le chauffe au rouge avec quelques gouttes d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Lorsque la combustion du filtre est achevée, on obtient un résidu constitué par du sulfate de chaux, pesant (les cendres du filtre défalquées) 0,2890, dont la moitié est 0,1445 pour un litre d'eau.

En consultant la table de Poggendorff (voyez *sulfate de chaux*), nous trouvons que le poids de ce résidu est l'équivalent de 0,0600 de chaux.

Le second liquide a donné . . . . . 0,0559
Le troisième liquide a donné . . . . . 0,0539

Dont la moyenne est . . . . . 0,0566

## § IX. — Oxyde de fer, oxyde de manganèse et magnésie.

12 litres d'eau minérale sont évaporés dans une grande capsule de porcelaine jusqu'à siccité, avec addition d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, et le résidu est repris par l'acide chlorhydrique étendu d'eau (100 centimètres cubes environ). Le mélange est jeté sur un filtre afin d'en séparer la silice, qu'on lave à l'eau chaude. Dans le liquide filtré, on verse un léger excès d'ammoniaque, qui précipite de l'hydrate de sesquioxyde de fer, que l'on recueille sur un filtre, lave et chauffe au rouge dans une capsule de platine.

Dans cette opération nous trouvons, après avoir soustrait 1 milligramme représentant le poids du filtre. . . . . 0,0201

Dont le douzième est. . . . . 0,0016

Une seconde analyse, avec seulement 10 litres d'eau, nous a donné . . . . . 0,023

Le dixième de ce nombre est. . . . . 0,0023

La moyenne des deux expériences est donc . . . . . 0,0019 pour l'oxyde de fer à l'état de sesquioxyde.

Nous dissolvons dans l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique les deux précipités d'oxyde de fer, et nous y cherchons, par le procédé que nous allons indiquer tout à l'heure, la présence du manganèse, mais le résultat est négatif.

Pour nous assurer encore si le manganèse n'entre pas dans l'eau minérale de Néris, nous brûlons dans un creuset de platine des conferves recueillies dans les bassins de réfrigération. La cendre est chauffée dans un ballon avec de l'acide chlorhydrique concentré qui se colore sensiblement en jaune.

Le liquide, séparé du précipité de silice, de sable, etc., est additionné d'un excès d'ammoniaque caustique : celle-ci donne lieu à un abondant dépôt rougeâtre, qui est recueilli, lavé et placé alors qu'il est encore humide dans du chlorure d'oxyde de sodium. Après une longue ébullition, nous remarquons que le liquide surnageant est très-légèrement coloré en rose par du permanganate de soude. La partie insoluble est délayée dans de l'acide acétique cristallisable étendu de 50 fois son poids d'eau distillée, et alors nous obtenons une solution rouge d'acétate de sesquioxyde de fer, et un précipité brun noirâtre de bioxyde de manganèse, qui est, ainsi que nous l'avons annoncé, très-peu soluble dans l'acide acétique étendu.

Ce résultat met donc hors de doute la présence de l'oxyde de manganèse déposé de l'eau minérale avec l'oxyde de fer, etc., dans les conferves : d'où nous concluons à l'existence de cet oxyde dans l'eau de Néris, mais en proportion impondérable.

Les liquides qui nous ont servi à isoler l'oxyde de fer sont neutralisés par l'ammoniaque, et traités par l'oxalate d'ammoniaque. Ce sel précipite abondamment de l'oxalate de chaux, que nous recueillons et mettons à part afin d'y rechercher plus tard la strontiane. La liqueur filtrée est additionnée de phosphate de soude ; dans le premier moment la réaction paraît nulle, mais après plusieurs heures nous trouvons sur les parois du vase un dépôt cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien, qui est recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau ammoniacale et enfin brûlé au contact de l'air, dans une capsule de platine pesée.

Le premier liquide, provenant de 12 litres d'eau minérale, nous a donné un résidu de pyrophosphate magnésique pesant 0,0478, dont le douzième est, 0.00398.

Or, d'après la table de Poggendorff (voyez *phosphate magnésique*), cette quantité équivaut à, magnésie. . . . . 0,00145

Avec le second liquide, fourni par 10 litres d'eau, nous avons obtenu en magnésie. . . . . 0,00169

La moyenne est donc de . . . . . 0,00157

## § X. — Recherche de la strontiane.

L'oxalate de chaux provenant de l'opération précédente, et mis à part, après avoir été bien lavé et desséché entre des feuilles de papier à filtrer, est détaché du filtre et calciné au rouge dans un creuset de platine. Le résidu est ensuite additionné d'acide nitrique étendu, en ayant le soin de n'en pas mettre un excès. La solution de nitrate de chaux est évaporée au bain de sable, vers 60 ou 80°, et lorsqu'elle a pris une consistance de miel très-épais, on place la matière dans un flacon à l'émeri contenant de l'alcool pur à 40°. Après plusieurs jours et en agitant sans cesse, le nitrate de chaux s'est entièrement dissous; or si le nitrate de strontiane s'était trouvé mélangé avec le sel précédent, il se serait déposé à l'état insoluble. Cette expérience prouve donc que la strontiane ne fait pas partie de l'eau de Néris.

## § XI. — Recherche de l'acide fluorhydrique.

Voici par quel moyen nous sommes arrivé à constater la présence d'un fluorure dans l'eau minérale de Néris. Quatre litres d'eau ont été évaporés presque à siccité; le résidu, additionné d'une petite quantité d'acide chlorhydrique que nous avions essayé à l'avance, afin de nous assurer qu'il ne contenait pas de l'acide fluorhydrique, a donné, d'une part un précipité de silice, d'autre part une solution légèrement jaunâtre. Celle-ci a été sursaturée par l'ammoniaque caustique, qui a déterminé un précipité blanc. Supposant que des traces de fluorure de calcium ou même de fluorure de sodium ont pu rester dans la partie liquide, nous y versons quelques gouttes d'une solution de carbonate d'ammoniaque qui occasionne un second dépôt. Ce dernier, et le précédent, sont recueillis sur un filtre sans plis et séchés à l'étuve; la poudre est placée dans un creuset de platine et additionnée peu à peu d'acide sulfurique, *exempt* d'acide fluorhydrique. Dès que tout le carbonate calcaire a été décomposé, nous avons ajouté une nouvelle quantité d'acide sulfurique. D'une autre part, nous avons enduit d'une couche mince de cire blanche une lame de cristal de roche parfaitement nette; nous y avons tracé quelques traits et nous l'avons exposée au-dessus du creuset de platine. La lame a été maintenue à une température toujours très-basse, au moyen d'un morceau de glace, et le creuset a été chauffé peu à peu au bain de sable. Après une demi-heure, l'opération ayant été considérée achevée, nous avons enlevé la lame de cristal de roche et la cire qui y adhérait. Il nous a été facile de reconnaître alors le passage de l'acide fluorhydrique [1].

1. Dans notre rapport présenté à la Société d'hydrologie médicale de

## § XII. — Recherche et dosage de la soude et de la potasse.

Nous faisons bouillir 2 litres d'eau minérale avec un excès d'eau de baryte qui précipite tout l'acide carbonique libre et des carbonates, et l'acide sulfurique. Le liquide évaporé au quart environ et refroidi est filtré, et traité par un excès de carbonate d'ammoniaque. On sépare sur un filtre le carbonate de baryte, et la solution ammoniacale est évaporée jusqu'à siccité dans une capsule de platine. On reprend le résidu par l'eau, on filtre de nouveau, et dans la liqueur on verse un léger excès d'acide chlorhydrique qui isole la silice. Cette nouvelle solution filtrée, composée de chlorures de sodium et de potassium, est encore évaporée jusqu'à siccité dans un creuset de platine taré et le résidu est chauffé au rouge.

Le vase porté sur la balance indique un poids de 1gr,6871, comprenant le mélange des chlorures de sodium et de potassium. Le sel mixte est dissous dans l'eau, et la solution filtrée est évaporée au bain de sable, avec un excès de chlorure de platine. Lorsque le résidu est parfaitement sec on le réduit en poudre et on le met dans un flacon avec de l'alcool concentré. Ce véhicule, après plusieurs jours et en agitant de temps à autre, a dissous le chlorure double de platine et de sodium, et laissé sous la forme d'un précipité jaune le chlorure double de platine et de potassium, que l'on recueille sur un filtre dont on a pris le poids. Après l'avoir lavé avec de l'alcool, on l'expose au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'accuse plus de perte à la balance. En défalquant le poids du filtre, on a ainsi celui du chlorure de platine et de potassium partant celui de la potasse; en opérant ainsi nous avons trouvé que 2 litres d'eau minérale donnaient en chlorures de sodium et de potassium . . . . . 1,6871

Le chlorure double de platine et de potassium pesait. . . . 0,7321

D'après le calcul, ce nombre représente 0,02234 de chlorure de potassium, qui, soustrait du mélange des deux chlorures, laisse pour celui de sodium. . . . . 1,6648

Or, comme d'après le calcul (voyez TABLES DE POGGENDORFF, *chlorure de sodium*), le chlorure de sodium représente 0,8870 de soude, et le chlorure de potassium 0,01416 de potasse, il est évident qu'en divisant ces derniers nombres par deux on a le poids des alcalis pour un litre d'eau, soit :

| | |
|---|---|
| Soude. . . . . | 0,4428 |
| Potasse. . . . . | 0,0071 |

Paris, et au nom d'une commission désignée à cet effet en 1859 nous avons dit n'avoir pu découvrir de traces d'acide fluorhydrique, ou mieux d'un fluorure dans les sources de Néris. Mais les nouvelles expériences que nous avons faites nous autorisent à revenir sur cette opinion.

Tout le succès de cette opération réside, ainsi que nous l'avons vu depuis, dans la séparation complète de la silice par le traitement du résidu salin au moyen de l'acide chlorhydrique. Or, il est probable que dans nos premiers essais nous n'avions pas isolé tout cet acide qui avait formé avec l'acide fluorhydrique de l'acide silicifluorhydrique, incapable, comme on sait, d'attaquer le cristal de roche.

Une seconde analyse exécutée de la même manière a donné :

| | |
|---|---|
| Soude. . . . . | 0,4362 |
| Potasse. . . . . | 0,0064 |

| | |
|---|---|
| La moyenne de la soude est donc. . . . . | 0,4395 |
| Et la moyenne de la potasse. . . . . | 0,0067 |

## § XIII. — Détermination du poids des résidus salins.

Nous avons dosé la quantité des principes fixes dissous dans l'eau des deux manières différentes :

1° A la température ordinaire;

2° A la température de 150°.

1° Dans une capsule de verre très-mince et pesée au 1/2 milligramme, nous avons versé à deux reprises 200 centimètres cubes d'eau minérale, et nous l'avons placée dans un appareil dessicateur entretenu avec de l'acide sulfurique très-concentré et de la chaux caustique en morceaux.

L'appareil est abandonné dans un endroit chaud, et on renouvelle de temps en temps l'acide sulfurique et la chaux. Après quinze jours environ, tout le liquide est évaporé, et il reste dans la capsule une substance grisâtre, composée de carbonates neutre de chaux et de magnésie, de bicarbonates alcalins, de sulfates et de chlorures alcalins, de silice, etc. Lorsque la balance n'accuse plus de perte nous trouvons que la capsule avec le précipité a augmenté de 0,2289.

$$2289 \times 5 = 1^{gr},1445 \text{ pour 1 litre d'eau.}$$

2° Une capsule de platine tarée, de la contenance de 100 centimètres cubes environ, est placée sur un bain de sable chauffé à 100 ou 110° C., on y verse à plusieurs reprises 1 litre d'eau minérale. Un cerceau de bois, recouvert d'une feuille de papier Joseph et que maintient un support, est placé à une distance de 10 à 15 centimètres du bain de sable, et empêche les matières étrangères, qui voltigent dans l'atmosphère, de tomber dans la capsule.

Lorsque l'évaporation est complète, on élève la température du bain de sable jusqu'à 180° C. environ, on porte la capsule à plusieurs reprises sur le plateau de la balance, enfin on la chauffe jusqu'à ce qu'elle reste invariable : arrivé à ce point, nous trouvons que l'augmentation est de 1,1150.

Ce résidu est un peu moins fort que celui obtenu à la température ordinaire, parce que les sels sont à peu près déshydratés, et que les bicarbonates alcalins ont passé à l'état de sesquicarbonates et de carbonates neutres.

## § XIV. — Recherche de la matière organique.

Nous faisons évaporer, presque à siccité, 4 litres d'eau minérale dans une capsule de porcelaine: le résidu, versé dans un creuset de platine, est desséché complétement au bain de sable et à une douce chaleur; on en prélève environ la moitié, que l'on réduit en poudre et que l'on met

dans un tube fermé à l'une de ses extrémités et long de 10 à 12 centimètres; on y mélange une petite quantité de poudre de Vienne (potasse et chaux caustique) et on chauffe à feu nu, en plaçant à l'orifice du tube une bandelette de papier de tournesol rouge. Celui-ci ne tarde pas à être ramené au bleu par suite de l'ammoniaque qui se dégage. Un tube de verre trempé dans l'acide chlorhydrique, mis à la place du papier de tournesol, occasionne des vapeurs blanches de chlorhydrate d'ammoniaque. La seconde partie du résidu du creuset de platine est chauffée progressivement jusqu'à une température élevée, on voit qu'elle jaunit, brunit, et elle répand une odeur propre aux matières organiques azotées.

L'existence d'une matière organique azotée est donc de toute évidence dans l'eau qui nous occupe.

### § XV. — Recherche de l'acide nitrique.

Nous réduisons en poudre 4gr,5 de résidu salin provenant de l'évaporation de plusieurs litres d'eau. La matière, mise dans une capsule de porcelaine, est délayée avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré. Lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé, on verse la matière dans un tube long et on y ajoute un gramme de poudre de cuivre métallique que l'on mélange par l'agitation; en chauffant au bain de sable, on ne voit pas de vapeur azotique s'en dégager.

### § XVI. Recherche de l'ammoniaque.

Nous distillons dans une cornue tubulée, munie d'un tube recourbé plongeant dans une éprouvette qui contient une petite quantité d'eau distillée, 2 litres d'eau minérale avec 4 grammes de chaux caustique. On chauffe, et lorsque 25 à 30 centimètres cubes du liquide sont distillés, on l'essaye afin d'y découvrir la présence de l'ammoniaque, soit à l'aide du papier rouge de tournesol, qui conserve sa teinte, soit avec quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre, qui ne prend pas la teinte bleu céleste, appartenant à l'ammoniure de cuivre. Nous concluons donc à l'absence de l'ammoniaque.

### § XVII. — Recherche de la lithine.

Deux litres d'eau minérale sont évaporés jusqu'à siccité avec 10 grammes de carbonate neutre de soude. Le résidu est traité par l'eau distillée bouillante, qui laisse la plus grande partie des carbonates terreux indissous. Dans la liqueur filtrée on verse une solution de phosphate de soude et l'on fait concentrer le mélange au bain-marie jusqu'à siccité. Le dépôt repris par l'eau laisse une petite quantité de matière ayant quelque ressemblance avec le phosphate de soude et de lithine, mais en le traitant par l'acide chlorhydrique concentré, l'ammoniaque et l'acide oxalique, nous trouvons qu'il est constitué par du phosphate de chaux. Une analyse nous a fourni un résultat semblable. Ces expériences nous autorisent donc à dire que la lithine ne fait pas partie de l'eau de Néris [1].

1. A l'époque où nous avons exécuté ce travail, la diffusion de la lithine n'était pas encore connue, or, nous pensons que si on examinait au spec-

### § XVIII. — Recherche de l'acide phosphorique.

4 litres d'eau minérale sont évaporés jusqu'à siccité avec 4 grammes de carbonate neutre de soude. Le résidu est repris par l'eau tiède qui laisse un dépôt abondant de carbonates de chaux et de magnésie. La partie liquide filtrée, supposée contenir du phosphate de soude, est additionnée d'acide chlorhydrique qui en dégage de l'acide carbonique. On fait bouillir, afin de chasser tout cet acide, puis on sature l'acide chlorhydrique par de l'ammoniaque qui ne donne lieu à aucun précipité; enfin, on y verse quelques gouttes d'une solution très-concentrée de chlorure de magnésium qui n'occasionne aucun précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

Avant de conclure définitivement à l'absence de l'acide phosphorique, nous dissolvons, dans un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, 5 grammes de résidu salin provenant de l'évaporation de plusieurs litres d'eau, et nous y versons quelques gouttes d'une solution de molybdate d'ammoniaque. Par l'ébullition de la liqueur on ne voit pas se développer de coloration jaune. Ce second caractère, joint au précédent, met donc hors de doute que l'eau de Néris ne contient pas d'acide phosphorique.

### § XIX. — Recherche de l'acide borique.

Comme précédemment, nous dissolvons 5 grammes de résidu d'eau minérale dans l'acide chlorhydrique, et nous y plongeons une bandelette de papier jaune de curcuma, qui est séchée, plongée de nouveau, séchée, et ainsi de suite pendant six fois. Le papier réactif a pris une légère teinte rougeâtre, qui semblerait indiquer la présence de l'acide borique, mais, comme les principes minéraux des eaux se comportent de la même manière, nous saturons l'excès d'acide chlorhydrique par de l'ammoniaque, et nous faisons évaporer jusqu'à siccité. Le résidu est légèrement acidulé par l'acide chlorhydrique et le magma est mis en ébullition dans un ballon avec de l'alcool. Ce liquide filtré, versé dans une capsule et enflammé, brûle à la manière ordinaire, et nous n'y apercevons pas la teinte verte que l'acide borique communique à la flamme de l'alcool; la réaction ne nous indique donc pas la présence de l'acide borique.

### § XX. — Recherche de l'alumine.

Après avoir constaté l'absence de l'acide borique, nous dissolvons le résidu insoluble dans l'alcool, dans l'acide chlorhydrique étendu. La solution est neutralisée et traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque qui ocasionne un très-léger précipité noir : celui-ci est bouilli avec l'acide nitrique jusqu'à complète dissolution, et dans la liqueur on ajoute un excès de potasse caustique à l'alcool, qu'un essai préalable par le car-

troscope un résidu d'eau de Néris on arriverait à y découvrir facilement cet alcali. Il y aurait également à rechercher par ce même moyen le rubidium et le cœsium.

bonate d'ammoniaque nous a montré être privée d'alumine; on chauffe, on sépare les flocons d'oxyde ferrique, et on additionne le liquide de carbonate d'ammoniaque qui ne donne lieu à aucun dépôt d'alumine.

## § XXI. — Recherche de l'arsenic.

6 grammes de résidu salin de l'eau minérale sont traités à chaud par l'acide sulfurique pur et concentré. Lorsque les carbonates et la matière organique ont été décomposés, on ajoute de l'eau à la matière, on décante, on lave encore une fois le dépôt et on introduit les deux liquides dans un appareil de Marsh, contenant du zinc. Le gaz hydrogène enflammé et dirigé sur une assiette de porcelaine ne dépose pas de taches arsénicales, même après un quart d'heure et 20 minutes; d'où absence d'arsenic.

### CALCULS RELATIFS A L'ANALYSE QUANTITATIVE DE L'EAU DE NÉRIS.

Si, maintenant, nous relevons le poids des différentes substances que nous avons dosées, afin de les convertir en combinaisons salines par le calcul, nous trouvons qu'un litre d'eau minérale contient :

| | |
|---|---|
| Acide carbonique . . . . . | 0gr,3928 |
| — sulfurique. . . . . | 0, 2196 |
| — chlorhydrique. . . . . | 0, 1116 |
| — fluorhydrique . . . . . | Traces. |
| — iodhydrique . . . . . | Traces. |
| — silicique . . . . . | 0, 1121 |
| Soude. . . . . | 0, 4395 |
| Potasse . . . . . | 0, 0067 |
| Chaux. . . . . | 0, 0566 |
| Magnésie . . . . . | 0, 0017 |
| Oxyde de fer . . . . . | 0, 0019 |
| Oxyde de manganèse . . . . . | Traces. |

*a*. Nous commençons par convertir tout l'acide sulfurique en sulfate de soude de la manière suivante :

$$\underbrace{SO^3}_{\text{Acide sulfurique.}} : \underbrace{SO^3Na\,O}_{\text{Sulfate de soude.}} :: \underbrace{2196}_{SO^3\text{ trouvé.}} : z$$

$$\text{ou } 500 :: 88717 :: 0{,}2196 : x$$

$$\frac{2196 \times 88717}{500} = 0{,}3896$$

Si, du sulfate de soude calculé, on soustrait le poids de l'acide sulfurique, on obtient le poids de la soude = 0,1700. Or, celle-ci soustraite du poids total de la soude obtenue par l'analyse (0,4395), donne la quantité à combiner avec les autres acides, soit 0,2695.

*b*. Tout l'acide chlorhydrique est à son tour combiné avec sa proportion équivalente de soude.

$$\underbrace{Cl\,H}_{\text{Acide chlorhydrique.}} : \underbrace{Cl\,Na}_{\text{Chlorure de sodium.}} :: \underbrace{0{,}1116}_{Cl\,H\text{ trouvé.}} : x$$

$$\text{ou } 455{,}70 : 730{,}37 :: 0{,}1116 : x$$

$$\frac{1116 \times 73037}{455{,}70} = 0{,}1788$$

La table de Poggendorff (Voyez *chlorure de sodium*) indiquant que 0,1788 de chlorure de sodium représentent 0.0952 de soude, il faut encore soustraire cette quantité de la précédente, soit 0,1743.

*c.* La proportion d'iode n'ayant pu être évaluée, nous admettons que ce métalloïde forme avec de la soude, de l'iodure de sodium, mais en quantité impondérable, et nous inscrivons de la même manière l'acide fluorhydrique.

*d.* Le reste de la soude est calculé à l'état de bicarbonate.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Na O | : | 2 ($CO^2$) NaO | :: | 1743 | : $x$ |
| | Soude. | | Bicarb. de soude. | | NaO restant. | |
| ou | 387,17 | : | 93717 | :: | 0,1743 | : $x$ |

$$\frac{1743 \times 93717}{38717} = 0,4169$$

Ce poids de bicarbonate de soude représente :

| | |
|---|---|
| Soude . . . . . | 0,1743 |
| Acide carbonique . . . . . | 0,2426 |
| | 0,4169 |

*e.* La totalité de la soude trouvée par l'analyse étant ainsi combinée, on forme du bicarbonate de potasse avec toute la potasse.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | KO | : | 2 ($CO^2$) KO | :: | 0,0067 | : $x$ |
| | Potasse. | | Bicarbon. de potasse. | | KO trouvée. | |
| ou | 58993 | : | 1139,93 | :: | 0,0067 | : $x$ |

$$\frac{0,0067 \times 113993}{58993} = 0,0129$$

La somme du bicarbonate de potasse représente :

| | |
|---|---|
| Potasse. . . . . | 0,0067 |
| Acide carbonique . . . . . | 0,0062 |
| | 0,0129 |

*f.* Toute la chaux est calculée à l'état de bicarbonate.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ca O | : | (2 $CO^2$) (Ca O) | :: | 0,0566 | : $x$ |
| | Chaux. | | Bicarbon. de chaux. | | Ca O trouvé. | |
| ou | 350 | : | 900 | :: | 0,0566 | : $x$ |

$$\frac{0,0566 \times 900}{350} = 0,1455$$

Composé de :

| | |
|---|---|
| Chaux . . . . . | 0,0566 |
| Acide carbonique. . . . . | 0,0889 |
| | 0,1455 |

*g*. Toute la magnésie forme du bicarbonate.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\underbrace{MgO}_{\text{Magnésie.}}$ | : | $\underbrace{2\,(CO^2)\,MgO}_{\text{Bicarbon. de magnésie.}}$ | :: | $\underbrace{0{,}0017}_{\text{MgO trouvée.}}$ | |
| ou | 250 | :: | 800 | :: | 0,0017 | : $x$ |

$$\frac{0{,}0017 \times 800}{250} = 0,\ 0057$$

Le poids de bicarbonate de magnésie est constitué ainsi :

| | |
|---|---|
| Magnésie. . . . . | 0,0017 |
| Acide carbonique. . . . . | 0,0040 |
| | 0,0057 |

L'analyse nous a encore montré l'existence de 0,0019 de sesquioxyde de fer correspondant à 0,0017 de protoxyde de fer, que nous formulons encore à l'état de bicarbonate.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\underbrace{Fe\,O}_{\text{Oxyde ferreux.}}$ | : | $\underbrace{2\,(CO^2)\,Fe\,O}_{\text{Bicarbon. ferreux.}}$ | :: | $\underbrace{0{,}0017}_{\text{Fer trouvé.}}$ | : $x$ |
| ou | 450 | : | 1000 | :: | 0,0017 | : $x$ |

$$\frac{0{,}0017 \times 1000}{450} = 0{,}0042$$

Constitué ainsi :

| | |
|---|---|
| Oxyde ferreux . . . . . | 0,0017 |
| Acide carbonique. . . . . | 0,0025 |
| | 0,0042 |

Le manganèse n'ayant pu être isolé qu'en quantité impondérable, nous le considérons comme du bicarbonate de protoxyde de manganèse.

*h*. En relevant la somme de l'acide carbonique qui a formé avec la soude, la potasse, la magnésie, la chaux et le protoxyde de fer, des bicarbonates tous solubles ; et en la comparant avec celle trouvée par l'analyse, nous trouvons une différence en plus de 0gr.0490 que nous inscrivons comme acide carbonique libre.

*i*. Enfin, nous inscrivons la silice comme libre, parce que nous n'admettons pas qu'il puisse se rencontrer des silicates alcalins ou terreux en présence des bicarbonates alcalins et terreux et de l'acide carbonique libre, sans qu'il en résulte de la silice libre.

Résumons maintenant la composition hypothétique des sels contenus dans un litre d'eau minérale de Néris (source de César).

| | |
|---|---|
| Température . . . . . | 52° C. |
| Densité . . . . . | 1,0012 |
| Oxygène. . . . . | 0 |
| Azote . . . . . | 13 cent. cubes. |
| Acide carbonique libre . . . . . | 0,0490 |
| Bicarbonate de soude. . . . . | 0,4169 |
| — de potasse . . . . . | 0,0129 |
| A reporter. . . | 0,4788 |

| | |
|---|---|
| Report. . . . . | 0,4788 |
| Bicarbonate de magnésie . . . . | 0,0057 |
| — de chaux. . . . . | 0,1455 |
| — de fer . . . . . | 0,0042 |
| — de manganèse . . . | Traces. |
| Sulfate de soude . . . . . | 0,3896 |
| Chlorure de sodium. . . . . | 0,1788 |
| Fluorure de sodium. . . . . | Traces. |
| Iodure de sodium. . . . . | Traces. |
| Silice . . . . . | 0,1121 |
| Matière organique azotée. . . . | Traces. |
| Poids des combinaisons salines anhydres trouvé par le calcul. | 1,3147 |
| Poids des combinaisons salines par l'expérience (à la température ordinaire) . . . . . | 1,1445 |

Ces deux derniers nombres ne peuvent pas être identiques, d'abord parce que dans des analyses de ce genre on ne peut répondre d'une erreur de plusieurs milligrammes, tantôt en plus, tantôt en moins; ensuite, dans le résidu obtenu au-dessus de l'acide sulfurique, les bicarbonates ne sont plus dans le même état que dans l'eau; ceux de chaux, de magnésie et de protoxyde de fer ont été ramenés à l'état de carbonates neutres ou de sesquicarbonates avec élimination de l'acide carbonique qui diminue d'autant la somme du résidu salin.

# CHAPITRE L

## CALCULS RELATIFS A L'ANALYSE QUANTITATIVE DES EAUX

### § Ier. — Tableau des équivalents.

| OXYGÈNE. = 100 | | | |
|---|---|---|---|
| Aluminium . . | Al | 170,90 | $Al^2 O^3$ alumine. |
| Antimoine . . | Sb | 806,45 | $Sb^2 O^3$ oxyde d'antimoine.<br>$Sb^2 O^5$ acide antimonique. |
| Argent . . . . | Ag | 1349,01 | Ag O oxyde d'argent. |
| Arsenic. . . . | As | 937,50 | $As O^3$ acide arsénieux.<br>$As O^5$ acide arsénique. |
| Azote. . . . . | Az | 175,00 | Az O protoxyde d'azote.<br>$Az O^2$ bioxyde d'azote.<br>$Az O^3$ acide nitreux.<br>$Az O^4$ acide hyponitrique.<br>$Az O^5$ acide nitrique. |
| Baryum. . . . | Ba | 858 | Ba O baryte. |
| Bore . . . . . | B | 136,15 | $B O^3$ acide borique. |
| Brome. . . . . | Br | 1000,00 | $Br O^5$ acide bromique. |
| Calcium. . . . | Ca | 250,00 | Ca O chaux. |

| OXYGÈNE — 100 | | | |
|---|---|---|---|
| Carbone. . . . | C | 75,00 | C O oxyde de carbone.<br>C $O^2$ acide carbonique. |
| Chlore . . . . | Cl | 443,20 | Cl O acide hypochloreux.<br>Cl $O^4$ acide hypochlorique.<br>Cl $O^5$ acide chlorique.<br>Cl $O^7$ acide perchlorique. |
| Cobalt . . . . | Co | 369,00 | Co O protoxyde de cobalt. |
| Cuivre . . . . | Cu | 396,60 | Cu $O^2$ protoxyde de cuivre.<br>Cu O bioxyde de cuivre. |
| Étain. . . . . | Sn | 735,29 | Sn O protoxyde d'étain.<br>Sn $O^2$ acide stannique. |
| Fer. . . . . | Fe | 350,00 | Fe O protoxyde de fer.<br>$Fe^2$ $O^3$ sesquioxyde de fer. |
| Fluor. . . . . | Fl | 235,43 | |
| Hydrogène. . | H | 12,50 | H O eau.<br>H $O^2$ bioxyde d'hydrogène. |
| Iode . . . . . | I | 1586,00 | I $O^3$ acide iodeux.<br>I $O^4$ acide hypoiodique.<br>I $O^5$ acide iodique.<br>I $O^7$ acide periodique. |
| Lithium . . . | Li | 80,30 | Li O lithine. |
| Magnésium. . | Mg | 150,00 | Mg O magnésie. |
| Manganèse . . | Mn | 344,68 | MnO protoxyde de manganèse.<br>$Mn^3$ $O^4$ oxyde rouge de mangan.<br>$Mn^3$ $O^3$ sesquioxyde de mangan.<br>Mn $O^2$ bioxyde de manganèse.<br>Mn $O^3$ acide manganique.<br>Mn $O^7$ acide permanganique. |
| Phosphore . . | Ph | 400 | $Ph^2$ O oxyde de phosphore.<br>Ph O acide hypophosphoreux.<br>Ph $O^3$ acide phosphoreux.<br>Ph $O^5$ acide phosphorique. |
| Platine. . . . | Pt | 1232 | Pt O protoxyde de platine.<br>Pt $O^2$ bioxyde de platine. |
| Plomb . . . . | Pb | 1294,50 | Pb O protoxyde de plomb.<br>Pb $O^2$ oxyde puce. |
| Potassium . . | K | 488,93 | KO potasse. |
| Silicium . . . | Si | 266,74 | Si $O^3$ silice. |
| Sodium. . . . | Na | 287,17 | Na O soude. |
| Soufre . . . . | S | 200,00 | $S^2$ $O^2$ acide hyposulfureux.<br>S $O^2$ acide sulfureux.<br>S $O^3$ acide sulfurique. |
| Strontium. . . | St | 548 | St O strontiane.<br>St $O^2$ bioxyde de strontium. |

Les nombres proportionnels ci-dessus servent à convertir par le calcul les principes constitutifs des eaux obtenus par l'analyse quantitative. Nous donnons, d'autre part, la formule et la composition centésimale des sels que l'on est dans l'habitude de représenter dans les analyses hypothétiques.

Toutes les fois que les eaux renferment de l'acide carbonique en excès, le raisonnement veut que les carbonates soient inscrits à l'état de bicarbonates ; il n'y a en effet qu'un très-petit

nombre de cas dans lesquels les eaux soient minéralisées par des carbonates neutres.

Les sulfates, phosphates, arsénites, arséniates et nitrates sont inscrits à l'état de sels neutres ; les chlorures, iodures, bromures et fluorures, également à l'état de combinaisons solubles et neutres. Le soufre, suivant l'analyse et les propriétés physiques de l'eau, est représenté à l'état de mono ou de polysulfure, avec ou sans acide sulfhydrique libre.

§ II. — **Formules et composition centésimale des combinaisons gazeuses et salines anhydres représentées habituellement dans les analyses des eaux.**

| NOMS. | FORMULES. | COMPOSITION CENTÉSIMALE. | | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Volume. | Poids. |
| Air atmosphérique . . . . | . . . . . | Azote | 79,20 | 76,90 |
| | | Hydrogène | 20,80 | 23,10 |
| Acide carbonique . . . . . | $C\,O^2$ | Carbone . . . . . | | 27,27 |
| | | Oxygène. . . . . | | 72,73 |
| Acide sulfhydrique . . . . | $S\,H$ | Soufre . . . . . | | 94,12 |
| | | Hydrogène. . . . | | 5,88 |
| Hydrogène protocarboné . | $C^2\,H^4$ | Carbone . . . . . | | 75,00 |
| | | Hydrogène. . . . | | 25,00 |
| Chlorure de sodium. . . . | $Cl\,Na$ | Cl. . . . . | | 60,68 |
| | | Na. . . . . | | 39,32 |
| Chlorure de potassium . . | $Cl\,K$ | Cl. . . . . | | 47,55 |
| | | K . . . . . | | 52,45 |
| Chlorhydrate d'ammonn. . | $Cl\,H,\ Az\,H^3$ | Cl H. . . . . | | 68,19 |
| | | Az $H^3$. . . . . | | 31,81 |
| Chlorure de calcium . . . | $Cl\,Ca$ | Cl. . . . . | | 63,94 |
| | | Ca. . . . . | | 36,06 |
| Chlorure de magnésium. . | $Cl\,Mg$ | Cl. . . . . | | 74,54 |
| | | Mg . . . . . | | 25,46 |
| Bromure de sodium. . . . | $Br\,Na$ | Br. . . . . | | 77,65 |
| | | Na. . . . . | | 22,31 |
| — de potassium. . . | $Br\,K$ | Br. . . . . | | 67,16 |
| | | K . . . . . | | 32,84 |
| — de calcium. . . . | $Br\,Ca$ | Br. . . . . | | 80,00 |
| | | Ca. . . . . | | 20,00 |
| — de magnésium. . | $Br\,Mg$ | Br. . . . . | | 86,96 |
| | | Mg . . . . . | | 13,04 |
| Iodure de sodium. . . . . | $I\,Na$ | I . . . . . | | 84,67 |
| | | Na. . . . . | | 15,33 |
| — de potassium. . . . | $I\,K$ | I . . . . . | | 76,44 |
| | | K . . . . . | | 23,56 |
| — de calcium. . . . . | $I\,Ca$ | I . . . . . | | 86,39 |
| | | Ca. . . . . | | 13,61 |
| — de magnésium. . . | $I\,Mg$ | I . . . . . | | 91,36 |
| | | Mg . . . . . | | 8,64 |
| Iodhydrate d'ammoniaque. | $I\,H,\ Az\,H^3$ | I . . . . . | | 87,57 |
| | | H . . . . . | | 0,75 |
| | | Az $H^3$. . . . . | | 11,78 |
| Fluorure de sodium. . . . | $Fl\,na$ | Fl. . . . . | | 45,04 |
| | | Na. . . . . | | 54,96 |
| — de potassium. . . | $Fl\,K$ | Fl. . . . . | | 32,50 |
| | | K . . . . . | | 67,50 |
| — de calcium . . . . | $Fl\,Ca$ | Fl. . . . . | | 49,50 |
| | | Ca. . . . . | | 51,50 |
| — de magnésium. . | $Fl\,Mg$ | Fl. . . . . | | 61,09 |
| | | Mg . . . . . | | 38,91 |
| Sulfure de sodium . . . . | $S\,Na$ | S . . . . . | | 41,06 |
| | | Na. . . . . | | 58,94 |

| NOMS. | FORMULES. | COMPOSITION CENTÉSIMALE. | |
|---|---|---|---|
| Sulfure de potassium. . . . | S K | S . . . . . | 29,03 |
| | | K . . . . . | 70,97 |
| — de calcium . . . . | S Ca | S . . . . . | 44,45 |
| | | Ca. . . . . | 55,55 |
| — de magnésium. . . | S Mg | S . . . . . | 57,15 |
| | | Mg . . . . . | 42,85 |
| — de fer. . . . . | S Fe | S . . . . . | 36,37 |
| | | Fe. . . . . | 63,63 |
| — de manganèse . . . | S Mn | S . . . . . | 36,72 |
| | | Mn . . . . . | 63,28 |
| Sulfhydrate de sulfure de potassium. . . . . | S H, S K | 2 S . . . . . | 44,36 |
| | | K . . . . . | 54,23 |
| | | H . . . . . | 1,41 |
| Carbonate neutre de soude. | $CO^2$, Na O | $CO^2$ . . . . . | 41,53 |
| | | Na O . . . . . | 58,47 |
| — neutre de potass. | $CO^2$, K O | $CO^2$ . . . . . | 31,84 |
| | | KO . . . . . | 68,16 |
| — neutre d'ammon. | $CO^2$, Az $H^2$ | $CO^2$ . . . . . | 56,41 |
| | | Az $H^3$ . . . . . | 48,59 |
| — neutre de chaux. | $CO^2$, Ca O | $CO^2$ . . . . . | 44,02 |
| | | Ca O. . . . . | 55,98 |
| — neutre de magn. | $CO^2$, Mg O | $CO^2$ . . . . . | 52,38 |
| | | Mg O . . . . . | 47,62 |
| — neutre de mang. | $CO^2$, Mn O | $CO^2$ . . . . . | 38,21 |
| | | Mn O . . . . . | 61,79 |
| — neutre de stront. | $CO^2$, St O | $CO^2$ . . . . . | 29,80 |
| | | St O. . . . . | 70,20 |
| — neutre de baryte. | $CO^2$ Ba O | $CO^2$ . . . . . | 22,31 |
| | | Ba O. . . . . | 77,69 |
| Bicarbonate de soude . . . | 2 ($CO^2$), Na O | 2 $CO^2$ . . . . . | 58,69 |
| | | Na O . . . . . | 41,31 |
| — de potasse . . | 2 ($CO^2$), KO | 2 $CO^2$ . . . . . | 48,29 |
| | | KO . . . . . | 51,71 |
| — d'ammoniaque | 2 ($CO^2$), Az $H^3$ | 2 $CO^2$ . . . . . | 72,13 |
| | | Az $H^3$ . . . . . | 27,87 |
| — de lithine. . . | 2 ($CO^2$), Li O | 2 $CO^2$ . . . . . | 75,31 |
| | | Li O. . . . . | 24,69 |
| — de chaux. . . | 2 ($CO^2$), Ca O | 2 $CO^2$ . . . . . | 61,11 |
| | | Ca O. . . . . | 38,89 |
| — de magnésie . | 2 ($CO^2$), Mg O | 2 $CO^2$ . . . . . | 68,75 |
| | | Mg O . . . . . | 31,25 |
| — de strontiane. | 2 ($CO^2$), St O | 2 $CO^2$ . . . . . | 45,90 |
| | | St O. . . . . | 54,10 |
| — de baryte. . . | 2 ($CO^2$), Ba O | 2 $CO^2$ . . . . . | 36,47 |
| | | Ba O. . . . . | 63,53 |
| — de protoxyde de fer . . . | 2 ($CO^2$), Fe O | 2 $CO^2$ . . . . . | 55,00 |
| | | Fe O . . . . . | 45,00 |
| — de protoxyde de mangan. | 2 ($CO^2$), Mn O | 2 $CO^2$ . . . . . | 55,30 |
| | | Mn O . . . . . | 44,70 |
| Sulfate de soude . . . . . | $SO^3$, Na O | $SO^3$ . . . . . | 56,36 |
| | | Na O . . . . . | 43,64 |
| — de potasse. . . . . | $SO^3$, KO | $SO^3$ . . . . . | 54,08 |
| | | KO . . . . . | 45,92 |
| — d'ammoniaque. . . | $SO^3$, Li O | $SO^3$ . . . . . | 70,18 |
| | | Az $H^3$. . . . . | 29,82 |

| NOMS. | FORMULES. | COMPOSITION CENTÉSIMALE. | |
|---|---|---|---|
| Sulfate de lithine . . . . . | $3\,SO^3\,Al^2\,O^3$ | $SO^3$ . . . . . | 73,50 |
| | | Li O. . . . . | 26,50 |
| — d'alumine et de potasse. . . . . | $SO^3$, KO<br>$SO^3$, Ca O | 4 $SO^3$ . . . . . | 61,90 |
| | | $Al^2\,G^3$. . . . . | 19,88 |
| | | KO . . . . . | 18,22 |
| — de chaux . . . . . | $SO^3\,Mg\,O$ | $SO^3$ . . . . . | 58,83 |
| | | Ca O. . . . . | 41,17 |
| — de magnésie. . . . | $SO^3$, Fe O | $SO^3$ . . . . . | 66,67 |
| | | Mg O . . . . . | 33,33 |
| — de protoxyde de fer. | $3\,SO^5\,Fe^2\,O^3$ | $SO^3$ . . . . . | 52,63 |
| | | Fe O. . . . . | 47,37 |
| — ferroso-ferrique . . | $SO^3$ Fe O<br>$SO^3$ Mn O | 4 $SO^3$ . . . . . | 57,97 |
| | | $Fe^2\,O^3$. . . . . | 28,98 |
| | | Fe O. . . . . | 13,05 |
| — de protoxyde de manganèse. . . . | Az $O^3$, Na O | SO $^3$. . . . . | 47,07 |
| | | Mn O . . . . . | 52,93 |
| Nitrate de soude . . . . . | Az $O^5$ KO | Az $O^5$ . . . . . | 63,19 |
| | | Na O. . . . . | 36,81 |
| — de potasse. . . . . | Az $O^5$, Az $H^3$ | Az $O^5$ . . . . . | 53,41 |
| | | KO . . . . . | 46,59 |
| — d'ammoniaque. . . | Az $O^5$, Ca O | Az $O^5$ . . . . . | 76,05 |
| | | Az $H^3$ . . . . . | 23,95 |
| — de chaux . . . . . | Az $O^5$, Mg O | Az $O^5$ . . . . . | 65,85 |
| | | Ca O. . . . . | 34,15 |
| — de magnésie. . . . | Ph $O^5$, 2 Na O | Az $O^5$ . . . . . | 72,98 |
| | | Mg O . . . . . | 27,02 |
| Phosphate de soude. . . . | Ph $O^5$, 2 KO | Ph $O^5$. . . . . | 53,76 |
| | | 2 Na O. . . . . | 46,24 |
| — de potasse. . . . | Ph $O^5$, 2 KO | Ph $O^5$. . . . . | 43,31 |
| | | 2 CO. . . . . | 56,69 |
| — de chaux. . . . . | Ph $O^5$, 2 Ca O | Ph $O^5$ . . . . . | 56,25 |
| | | 2 Ca O. . . . . | 43,75 |
| — de magnésie. . . | Ph $O^5$, 2 Mg O | Ph $O^5$ . . . . . | 64,28 |
| | | 2 Mg O . . . . . | 35,72 |
| Arsénite de soude. . . . . | As $O^3$, 2 Na O | As $O^3$ . . . . . | 61,51 |
| | | 2 Na O. . . . . | 38,49 |
| — de potasse . . . . | As $O^3$, 2 KO | As $O^3$ . . . . . | 51,24 |
| | | 2 KO . . . . . | 48,76 |
| — de chaux. . . . . | As $O^3$, 2 Ca O | As $O^3$ . . . . . | 63,88 |
| | | 2 Ca O. . . . . | 36,12 |
| — de magnésie . . . | As $O^3$, 2 Mg O | As $O^3$ . . . . . | 71,23 |
| | | 2 Mg O . . . . . | 28,77 |
| — de fer (protoxyde.) | As $O^3$, 2 Fe O | As $O^3$ . . . . . | 57,90 |
| | | 2 Fe O. . . . . | 42,10 |
| — de fer (sesquiox.). | 3 As $O^3$, $Fe^2\,O^3$ | 3 As $O^3$ . . . . . | 78,77 |
| | | $Fe^2\,O^3$. . . . . | 21,23 |
| Arséniate de soude. . . . | As $O^5$, 2 Na O | As $O^5$ . . . . . | 65,00 |
| | | 2 Na O . . . . . | 35,00 |
| — de potasse. . . . | As $O^5$ 2 KO | As $O^5$ . . . . . | 57,15 |
| | | 2 KO. . . . . | 42,85 |
| — de fer (protoxyde) | As $O^5$, 2 Fe O | As $O^5$ . . . . . | 61,50 |
| | | 2 Fe O. . . . . | 38,50 |
| — de fer (sesquiox.). | 3($EsO^5$),2$Fe^1O^3$ | 3 As $O^5$ . . . . . | 68,32 |
| | | 2 $Fe^2$ $O^3$. . . . . | 31,68 |

Nous ne donnons pas ici la composition centésimale des silicates alcalins et terreux indiqués encore dans les eaux, parce que ces sels possèdent une constitution aussi variable que la nature des roches d'où ils proviennent. Nous en dirons autant du crénate et de l'apocrénate de fer, dont les diverses combinaisons avec les oxydes alcalins terreux et métalliques sont encore à connaître d'une manière certaine.

### III. — Corrections relatives à la tension de la vapeur d'eau, à la pression et à la température du gaz azote.

La détermination du gaz azote, le seul évalué en volume dans les analyses des eaux, serait des plus arbitraires si on ne tenait compte de la vapeur d'eau qu'il contient, de la pression barométrique et de la température dans lesquelles on opère. Comme moyen terme, il convient donc de le calculer à l'état de siccité, à la pression normale de 760 millimètres, et à la température de 0°; on arrive aisément à ces différents résultats par les calculs suivants :

#### CORRECTION RELATIVE A LA TENSION DE LA VAPEUR D'EAU.

Tous les gaz parfaitement secs occupent un volume moindre que lorsqu'ils sont saturés d'humidité, et la vapeur d'eau dont ils sont saturés, supporte une partie de la pression barométrique que l'on doit défalquer de celle du gaz proprement dit.

La tension en millimètres qu'éprouve la vapeur aqueuse est représentée dans le tableau que nous avons déjà donné page 27 de cet ouvrage.

Prenons, comme exemple, un volume de 22 centimètres cubes d'azote, mesuré à la pression de 755 millimètres et à la température de 25° C.

Le tableau nous montre qu'à 25°, la tension est représentée en millimètres par 23,55. Si on soustrait ce nombre de la pression trouvée, 755 millimètres, on trouve 731,45, qui est la pression réelle de l'azote.

#### CORRECTION RELATIVE A LA PRESSION.

Les expériences de Mariotte ont prouvé que les volumes

des gaz étaient en raison inverse des pressions qu'ils supportent, ou, en d'autres termes, plus les gaz sont comprimés, moins ils occupent de volume. Le calcul se réduit donc à établir une proportion inverse basée sur la pression barométrique normale avec celle observée. Poursuivons l'exemple précédent :

$$760 : 731,91 :: 22 : x$$
$$x = \frac{22 \times 73191}{760} = 21^{cc},18$$

$21^{cc},18$ de gaz azote sont donc l'équivalent de 21 centimètres cubes du même gaz, sec et à la pression normale de 790.

CORRECTION RELATIVE A LA TEMPÉRATURE.

Les gaz augmentent par chaque degré du thermomètre centigrade et par chaque centimètre cube de 0,00397 de leur volume. Pour ramener les $21^{cc},18$ à la température de 0° et observés à celle de 25°, on établit la proportion suivante :

$$1 + (25 \times 0,00367) : 1 :: 21,18 : x$$
$$x = \frac{21,18}{1 \times (25 \times 0,00367)} = 19^{cc},65$$

Il résulte de ces différentes opérations que les 22 centimètres cubes de gaz azote se réduisent à $19^{cc},65$.

§ IV. — **Table relative aux essais sulfurométriques.**

| DEGRÉS AU SULFUROMÈTRE. | IODE EN GRAMMES. | SOUFRE EN GRAMMES. | ACIDE SULFHYDRIQUE. EN GRAMMES. | ACIDE SULFHYDRIQUE. EN CENTIMÈTRES CUBES à 0°,76 de pression. |
|---|---|---|---|---|
| | grammes. | grammes. | grammes. | centimètres cubes. |
| 0,1 | 0,001 | 0,00012735675 | 0,0001352643 | 0,08743244343 |
| 0,2 | 0,002 | 0,000254 | 0,000270 | 0,174861 |
| 0,3 | 0,003 | 0,000381 | 0,000405 | 0,262299 |
| 0,4 | 0,004 | 0,000509 | 0,000541 | 0,349729 |
| 0,5 | 0,005 | 0,000636 | 0,000676 | 0,437162 |
| 0,6 | 0,006 | 0,000764 | 0,000811 | 0,524594 |
| 0,6 | 0,007 | 0,000891 | 0,000946 | 0,612027 |
| 0,8 | 0,008 | 0,001018 | 0,001082 | 0,699459 |
| 0,9 | 0,009 | 0,001146 | 0,001217 | 0,786891 |
| 1 | 0,01 | 0,001273 | 0,001352 | 0,874324 |
| 2 | 0,02 | 0,002547 | 0,002705 | 1,748648 |
| 3 | 0,03 | 0,003810 | 0,004057 | 2,622973 |
| 4 | 0,04 | 0,005094 | 0,005410 | 3,497297 |
| 5 | 0,05 | 0,006367 | 0,006763 | 4,371622 |
| 6 | 0,06 | 0,007641 | 0,008115 | 5,245946 |
| 7 | 0,07 | 0,008914 | 0,009468 | 6,120271 |
| 8 | 0,08 | 0,010188 | 0,010821 | 6,994595 |
| 9 | 0,09 | 0,011463 | 0,012173 | 7,868919 |
| 10 | 0,1 | 0,012735 | 0,013525 | 8,743244 |
| 20 | 0,2 | 0,025471 | 0,027051 | 17,486488 |
| 30 | 0,3 | 0,038107 | 0,040579 | 26,229732 |
| 40 | 0,4 | 0,050942 | 0,054105 | 34,972977 |
| 50 | 0,5 | 0,063678 | 0,067632 | 43,716221 |
| 60 | 0,6 | 0,076414 | 0,081156 | 52,459466 |
| 70 | 0,7 | 0,089149 | 0,094685 | 61,202710 |
| 80 | 0,8 | 0,101885 | 0,108205 | 69,945954 |
| 90 | 0,9 | 0,114631 | 0,121737 | 78,689199 |
| 100 | 1 | 0,127356 | 0,135257 | 87,432443 |
| 200 | 2 | 0,254713 | 0,270528 | 174,864886 |
| 300 | 3 | 0,381070 | 0,405792 | 262,297320 |
| 400 | 4 | 0,509427 | 0,511057 | 349,729733 |
| 500 | 5 | 0,636783 | 0,676321 | 437,162217 |
| 600 | 6 | 0,764140 | 0,811585 | 524,594660 |
| 700 | 7 | 0,891497 | 0,946850 | 612,027103 |
| 800 | 8 | 1,018853 | 1,082053 | 699,459547 |
| 900 | 9 | 1,146310 | 1,217378 | 786,891990 |
| 1000 | 10 | 1,273567 | 1,352643 | 874,324434 |

Si, au lieu de la liqueur normale iodique de M. Filhol, on veut se servir de celle de Dupasquier, on utilise la table suivante pour les corrections à faire à la dilatation et à la contraction de la teinture alcoolique d'iode, sous l'influence des variations de température.

Cette table est basée sur les changements de volumes de l'alcool, indiqués par Gay-Lussac.

| Degrés. du sulfuromètre. | Degrés. de température | Correction des degrés sulfurométriques. |
|---|---|---|
| 1. | 5° + 0 cent. | 1,010 |
| 1. | 6. | 1,009 |
| 1. | 7. | 1,008 |
| 1. | 8. | 1,007 |
| 1. | 9. | 1,006 |
| 1. | 10. | 1,005 |
| 1. | 11. | 1,004 |
| 1. | 12. | 1,003 |
| 1. | 13. | 1,002 |
| 1. | 14. | 1,001 |
| 1. | 15 temp. normale. | 1,000 |
| 1. | 16. | 0,999 |
| 1. | 17. | 0,998 |
| 1. | 18. | 0,997 |
| 1. | 19. | 0,996 |
| 1. | 20. | 0,995 |
| 1. | 21. | 0,994 |
| 1. | 22. | 0,993 |
| 1. | 23. | 0,992 |
| 1. | 24. | 0,991 |
| 1. | 25. | 0,990 |
| 1. | 26. | 0,989 |
| 1. | 27. | 0,988 |
| 1. | 28. | 0,987 |
| 1. | 29. | 0,986 |
| 1. | 30. | 0,985 |

USAGE DE CETTE TABLE.

Il suffit, pour corriger l'erreur produite par la dilatation et la contraction de la teinture d'iode, de multiplier le nombre de degrés obtenus au sulfuromètre, par le nombre en regard de l'indication du degré de température où l'on opère.

EXEMPLE.

On suppose qu'on ait obtenu 12° sulfurométriques à la température de 25° + O C., on aura 12 + 0,990 = 18,880.

| Degrés sulfurométriques donnés par l'expérience 12° à + 25° cent. | ou | Degrés sulfurométriques corrigés ou réels 11,880 à + 15° temp. normale de la liqueur. |
|---|---|---|
| | = | |

## § V. — Tables de Poggendorff.

Lorsqu'on a dosé les principes élémentaires des eaux à l'état de combinaisons insolubles, on procède aux calculs qui doi-

vent faire connaître les proportions respectives de chacune de ces substances.

On abrége singulièrement les calculs à faire pour arriver à ce résultat, en se servant des tables de Poggendorff, que nous donnons ici, et qui nécessitent seulement une addition. Voici la manière d'en faire usage :

Supposons que dans une analyse, nous voulions savoir combien il y a d'acide sulfurique dans 1,8475 de sulfate de baryte.

La ligne 3 du tableau 4 (soufre) nous prouve que dans une partie de sulfate de baryte il y a 0,34372 d'acide sulfurique ; dans 8 parties, 2,74970 du même acide, dans 4 parties, 1,37488; dans 7 parties, 2,40604, et enfin dans 5 parties, 1,71860 d'acide sulfurique. On classe donc ces chiffres de la manière suivante :

$$\begin{array}{r} 0{,}34372 \\ 274976 \\ 137488 \\ 240604 \\ 171860 \\ \hline 0^{gr},635022700 \end{array}$$

et le produit de l'addition ($0^{gr}$,635022700) donne la quantité d'acide sulfurique contenu dans le sulfate de baryte ($1^{gr}$,8475).

| TROUVÉ. | CHERCHÉ. | 1 | 2 |
|---|---|---|---|
| **Argent.** | | | |
| Chlorure d'argent Ag Cl | Oxyde d'argent Ag O | 0,80903 | 1,61[illegible] |
| Chlorure d'argent Ag Cl | Argent Ag | 0,75330 | 1,5[illegible] |
| Sulfure d'argent Ag S | Argent Ag | 0,87045 | 1,7[illegible] |
| Sulfure d'argent Ag S | Oxyde d'argent Ag O | 0,93485 | 1,[illegible] |
| **Arsenic.** | | | |
| Arsenic As | Ac. arsénieux As $O^3$ | 1,31912 | 2,[illegible] |
| Arsenic As | Ac. arsénique As $O^5$ | 1,53186 | [illegible] |
| Sulfure d'arsenic As $S^3$ | Arsenic As | 0,60903 | [illegible] |
| Sulfure d'arsenic As $S^3$ | Ac. arsénieux As $O^3$ | 0,80338 | [illegible] |
| Sulfure d'arsenic As $S^5$ | Arsenic As | 0,48311 | [illegible] |
| Sulfure d'arsenic As $S^5$ | Ac. arsénique As $O^4$ | 0,74006 | [illegible] |
| **Baryum.** | | | |
| Sulfate de baryte $SO^3$ Ba O | Baryte Ba O | 0,65638 | [illegible] |
| Carbonate de baryte $CO^2$ Ba O | Baryte Ba O | 0,77586 | [illegible] |
| Silicifluorure de baryum $Fl^3$ $B^2$ 2 $Fl^3$ Si | Baryte 3 Ba O | 0,18297 | [illegible] |
| Chlorure de baryum Cl Ba | Baryte Ba O | 0,73633 | [illegible] |
| **Brome.** | | | |
| Bromure d'argent Br Ag | Brome Br | 0,41989 | [illegible] |
| Bromure d'argent Br Ag | Acide bromhydrique Br H | 0,42524 | [illegible] |
| **Calcium.** | | | |
| Sulfate de chaux $SO^3$, Ca O | Chaux Ca O | 0,41532 | [illegible] |
| Carbonate de chaux $CO^2$, Ca O | Chaux Ca O | 0,56292 | [illegible] |
| **Carbone.** | | | |
| Carbonate de chaux $CO^2$, Ca O | Ac. carbonique $CO^2$ | 0,43708 | [illegible] |
| Carbonate de baryte $CO^2$, Ba O | Ac. carbonique $CO^2$ | 0,22414 | [illegible] |
| **Chlore.** | | | |
| Chlorure de potassium Cl K | Chlore Cl | 0,47466 | [illegible] |
| Chlorure de sodium Cl Na | Chlore Cl | 0,60344 | [illegible] |

| 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,42709 | 3,23612 | 4,04515 | 4,85418 | 5,66321 | 6,47224 | 7,28127 |
| 2,25990 | 3,01320 | 3,76650 | 4,51980 | 5,27310 | 6,02640 | 6,77970 |
| 2,61135 | 3,48180 | 4,35225 | 5,22270 | 6,09315 | 6,96360 | 7,83405 |
| 2,80455 | 3,73940 | 4,67425 | 5,60910 | 6,54395 | 7,47880 | 8,41365 |
| 3,95736 | 5,27618 | 6,59560 | 7,91472 | 9,23384 | 10,55296 | 11,87208 |
| 4,59568 | 6,12741 | 7,65930 | 9,19116 | 10,72302 | 12,254688 | 13,78674 |
| 1,82709 | 2,43612 | 3,04515 | 3,65418 | 4,26321 | 4,87224 | 5,48127 |
| 2,41014 | 3,21352 | 4,01690 | 4,82028 | 5,62366 | 6,42704 | 7,23042 |
| 1,44933 | 1,93244 | 2,41555 | 2,89866 | 3,38177 | 3,86488 | 4,34799 |
| 2,22018 | 2,96024 | 3,70030 | 4,44036 | 5,18042 | 5,82048 | 6,66054 |
| 1,96884 | 2,62512 | 3,28140 | 3,93768 | 4,59396 | 5,25024 | 5,90652 |
| 2,32758 | 3,10344 | 3,87930 | 4,65516 | 5,43102 | 6,20688 | 6,98274 |
| 0,54891 | 0,73188 | 0,91485 | 1,09782 | 1,28079 | 1,46376 | 1,64673 |
| 2,20899 | 2,94532 | 3,68165 | 4,41798 | 5,15431 | 5,89064 | 6,62697 |
| 1,25967 | 1,67956 | 2,09945 | 2,51934 | 2,93923 | 3,35912 | 3,77901 |
| 1,27572 | 1,70096 | 2,12620 | 2,55144 | 2,97668 | 3,40192 | 3,82716 |
| 1,21596 | 1,66128 | 2,07660 | 2,49192 | 2,90724 | 3,32256 | 3,93372 |
| 1,68876 | 2,25168 | 2,81460 | 3,37752 | 3,94044 | 4,50336 | 5,06628 |
| 1,31124 | 1,74832 | 2,18540 | 2,62248 | 3,05956 | 3,49664 | 3,93372 |
| 0,67242 | 0,89656 | 1,12070 | 1,34484 | 1,56898 | 1,79312 | 2,01726 |
| 1,42398 | 1,89864 | 2,37330 | 2,84796 | 3,32262 | 3,79728 | 4,27194 |
| 1,81032 | 2,41376 | 3,01720 | 3,62064 | 4,22408 | 4,82752 | 5,43096 |

| TROUVÉ. | CHERCHÉ. | 1 | 2 |
|---|---|---|---|
| Chlorure de baryum Cl Ba | Chlore Cl | 0,34062 | 0,68124 |
| Chlorure de strontium Cl St | Chlore Cl | 0,44715 | 0,89430 |
| Chlorure de calcium Cl Ca | Chlore Cl | 0,63356 | 1,26712 |
| Chlorure de magnésium Cl Mg | Chlore Cl | 0,73652 | 1,47304 |
| Chlorure d'argent Cl Ag | Chlore Cl | 0,24370 | 0,49340 |
| Chlorure d'argent Cl Ag | Acide chlorhyd. Cl H | 0,25366 | 0,50732 |
| Acide chlorhydrique Cl H | Chlore Cl | 0,97258 | 1,94516 |
| **Fer.** | | | |
| Oxyde ferrique $Fe^2 O^3$ | Oxyde ferreux 2 (FeO) | 0,89780 | 1,79560 |
| Oxyde ferrique $Fe^2 O^3$ | Fer 2 (Fe) | 0,69338 | 1,38677 |
| **Iode.** | | | |
| Iodure d'argent I Ag | Iode I | 0,53868 | 1,07736 |
| Iodure d'argent I Ag | Ac. iodhydrique I H | 0,54294 | 1,08588 |
| **Lithium.** | | | |
| Phosphate sodico-lithique Ph $O^5$, 2 (Na O), Ph $O^5$ 2 (Li O) | Lithine 2 Li O | 0,12381 | 0,24762 |
| **Magnésium.** | | | |
| Phosphate magnésique. Ph $O^5$, 2 Mg O | Magnésie Mg O | 0,36671 | 0,73342 |
| **Manganèse.** | | | |
| Oxyde mangano-manganique Mn O, $Mn^2 O^3$ | Oxyde manganeux 3 Mn O | 0,93044 | 1,86088 |
| **Potassium.** | | | |
| Sulfate de potasse $SO^3$, KO | Potasse KO | 0,54067 | 1,08134 |
| Chlorure de potassium Cl, K | Potasse KO | 0,63257 | 1,26514 |
| Chlorure de potassium Cl K | Potassium K | 0,52534 | 1,05068 |
| Carbonate de potasse $CO^2$, KO | Potasse KO | 0,68092 | 1,36184 |
| Chlorure platinico-potassique $Cl^2$ Pt, Cl K | Potasse KO | 0,19334 | 0,38668 |
| Chlorure platinico-potassique $Cl^2$ Pt, Cl K | Chlorure de potassium Cl K | 0,30565 | 0,61130 |

| 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,02186 | 1,36248 | 1,70310 | 2,04372 | 2,38434 | 2,72496 | 3,06558 |
| 1,34145 | 1,78860 | 2,23575 | 2,68290 | 3,13005 | 3,57720 | 4,02435 |
| 1,90068 | 2,53424 | 3,16780 | 3,80136 | 4,43492 | 5,06848 | 5,70204 |
| 2,30956 | 2,94608 | 3,68260 | 4,41912 | 5,15564 | 5,89216 | 6,62868 |
| 0,74019 | 0,98800 | 1,23350 | 1,48020 | 1.72690 | 1,97360 | 2,22030 |
| 0,76093 | 1,01464 | 1,26830 | 1,52196 | 1,77562 | 2,02928 | 2,28274 |
| 2,91774 | 3,89032 | 4,86290 | 5,83548 | 6,80806 | 7,78064 | 8,75322 |
| | | | | | | |
| 2,69340 | 3,59120 | 4,48900 | 5,38680 | 6,28460 | 7,10240 | 8,08020 |
| 2,08015 | 2,77354 | 3,46692 | 4,16031 | 4,85369 | 5,54708 | 6,24046 |
| | | | | | | |
| 1,61604 | 2,15472 | 2,79340 | 3,23208 | 3,77076 | 4,30944 | 4,84812 |
| 1,62882 | 2,17176 | 2,1470 | 3,25764 | 3,80058 | 4.34352 | 4,88646 |
| | | | | | | |
| 0,37143 | 0,49524 | 0,61905 | 0,74286 | 0,86667 | 0,99048 | 1,11429 |
| | | | | | | |
| 1,10013 | 1,46684 | 1,83355 | 2,20026 | 2,56697 | 2,93368 | 3,30039 |
| | | | | | | |
| 2,79132 | 3,72176 | 4,65220 | 5,58264 | 6,51308 | 7,44352 | 8,37396 |
| | | | | | | |
| 1,62201 | 2,16288 | 2,70335 | 3,24402 | 3,78469 | 4,32536 | 4,86603 |
| 1,89771 | 2,53028 | 3,16285 | 3,79542 | 4,42799 | 5,06056 | 5,69313 |
| 1,57602 | 2,10136 | 2,62670 | 3,15204 | 3.67738 | 4,20272 | 4,72806 |
| 2,04276 | 2,72368 | 3,40460 | 4,08552 | 4,76644 | 5,44736 | 6,12828 |
| 0,58002 | 0,77336 | 0,96670 | 1,16004 | 1,35338 | 1,54672 | 1,74006 |
| 0,91695 | 1,22260 | 1,52825 | 1,83390 | 2,13955 | 2,44520 | 2,75085 |

| TROUVÉ. | CHERCHÉ. | 1 | 2. |
|---|---|---|---|
| **Sodium.** | | | |
| Sulfate de soude $SO^3$, Na O | Soude Na O | 0,43819 | 0,87638 |
| Carbonate de soude $CO^2$, Na O | Soude Na O | 0,58576 | 1,17152 |
| Chlorure de sodium Cl Na | Soude Na O | 0,53289 | 1,06578 |
| Chlorure de sodium Cl Na | Soude Na O | 0,39656 | 0,79312 |
| Chlorure d'argent Cl Ag | Carbonate de soude $CO^2$ Na O | 0,37193 | 0,74386 |
| **Soufre.** | | | |
| Acide sulfurique $SO^3$ | Soufre S | 0,40139 | 0,80279 |
| Sulfate de baryte $SO^3$, Ba O | Soufre S | 0,13797 | 0,27594 |
| Sulfate de baryte $SO^3$, Ba O | Acide sulfurique $SO^3$ | 0,34372 | 0,68744 |
| Sulfate de chaux $SO^3$, Ca O | Acide sulfurique $SO^2$ | 0,58468 | 1,16936 |
| Sulfate de plomb $SO^3$, Pb O | Soufre S | 0,10612 | 0,21224 |
| Sulfate de plomb $SO^3$, Pb O | Acide sulfurique $SO^3$ | 0,26437 | 0,52874 |
| Sulfure de potassium S K | Soufre S | 0,29109 | 0,58218 |
| Sulfure de sodium S Na | Soufre S | 0,40882 | 0,81764 |
| Sulfure de magnésium S Mg | Soufre S | 0,55954 | 1,11908 |
| Sulfure de manganèse S Mn | Soufre S | 0,36772 | 0,73544 |
| Sulfure de fer S Fe | Soufre S | 0,37227 | 0,74454 |
| Sulfure de zinc S Zn | Soufre S | 0,33284 | 0,66568 |
| Sulfure de plomb S Pb | Soufre S | 0,13450 | 0,26900 |
| Sulfure d'argent S Ag | Soufre S | 0,12955 | 0,25910 |
| Sulfure d'arsenic $S^3$ As | Soufre 3 S | 0,39097 | 0,78194 |
| Sulfure d'arsenic $S^5$ As | Soufre 5 S | 0,51689 | 1,03378 |
| Acide sulfhydrique S H | Soufre S | 0,94159 | 1,88318 |
| **Strontiane.** | | | |
| Sulfate de strontiane $SO^3$, St O | Strontiane St O | 0,56360 | 1,12720 |
| Carbonate de strontiane $CO^2$, St O | Strontiane St O | 0,70074 | 0,40148 |
| Nitrate de strontiane Az $O^5$, St O | Strontiane St O | 0,48877 | 0,97751 |
| **Ammoniaque.** | | | |
| Chlorure de platine et d'ammon. Pt $Cl^2$, Az $H^3$, H Cl. | Ammoniaque | 0,07630 | 0,15260 |

Une autre méthode encore très-simple, et pour le moins aussi exacte que la table de Poggendorff, pour calculer par une simple multiplication ou division la quantité d'un oxyde, d'un

| 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,31457 | 1,75276 | 2,19095 | 2,62914 | 3,06733 | 3,50552 | 3,94371 |
| 1,75728 | 2,34304 | 2,92880 | 3,51456 | 4,10032 | 4,68608 | 5,27184 |
| 1,59867 | 2,13156 | 2,66445 | 3,19734 | 3,73023 | 4,26312 | 4,79601 |
| 1,18968 | 1,58624 | 1,98280 | 2,37936 | 2,77592 | 3,17248 | 3,56904 |
| 1,11579 | 1,48772 | 1 85965 | 2,23158 | 2,60351 | 2,97544 | 3,34737 |
| 0,20418 | 1,60558 | 2,00697 | 2,40837 | 2,80976 | 3,21116 | 3,61255 |
| 0,41391 | 0,55188 | 0,68985 | 0,82782 | 0,96579 | 1,10376 | 1,24173 |
| 1,03116 | 1.37488 | 1,71860 | 2,06232 | 2,40604 | 2,74976 | 3,09348 |
| 1,75104 | 2,33872 | 2,92340 | 3,50808 | 4,09276 | 4,67744 | 5,26212 |
| 0,31836 | 0,42448 | 0,53060 | 0,63672 | 0,74284 | 0,84896 | 0,95508 |
| 0,79311 | 1,05748 | 1,32185 | 1,58622 | 1,85059 | 2,11496 | 2,37933 |
| 0,87327 | 1,16436 | 1,45545 | 1,74654 | 2,03763 | 2,32872 | 2,61981 |
| 1,22646 | 1,63528 | 2,04410 | 2,45292 | 2,86174 | 3,27056 | 3,67938 |
| 1,67862 | 2,23816 | 2,79770 | 3,35724 | 3,91678 | 4,47632 | 5,03585 |
| 1,10316 | 1,47088 | 1.83860 | 2,20632 | 2,57404 | 2,94176 | 3,30948 |
| 1,11681 | 1,48908 | 1,86135 | 2,23362 | 2,60589 | 2,97816 | 3,35043 |
| 0,99852 | 1,33136 | 1,66420 | 1,99704 | 2,32988 | 2,66272 | 2,99556 |
| 0,40350 | 0,53800 | 0,67250 | 0,80700 | 0,94150 | 1,07600 | 1,21050 |
| 0,38865 | 0,51820 | 0,64775 | 0,77730 | 0,90685 | 1,03640 | 1,16595 |
| 1,17291 | 1,56388 | 1,95485 | 2,34582 | 2,73679 | 3,12776 | 3,51873 |
| 1,55067 | 2,06756 | 2,58445 | 3,10134 | 3,61823 | 4,13512 | 4,65201 |
| 2,82477 | 3,76636 | 4,70795 | 5,64954 | 6,59113 | 7,53272 | 8,47431 |
| 1,69080 | 2,25440 | 2.81800 | 3,38160 | 3,94520 | 4,50880 | 5,07240 |
| 2,10222 | 2.80296 | 3,50370 | 4,20444 | 4,90518 | 5,60592 | 6,30666 |
| 1,46631 | 1,95508 | 2,44385 | 2,93262 | 3,42139 | 3,91016 | 4,39893 |
| 0,22890 | 0,30520 | 0,38150 | 0,45780 | 0,35410 | 0,61040 | 0,68670 |

acide ou d'un sel qu'on veut chercher dans une combinaison trouvée, nous est donnée par M. Fresenius [1].

1. *Précis d'analyse chimique quantitative*. Paris, 1867.

1° Potasse.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Le chloroplatinate potassique} \times 0{,}3054 \\ \quad\text{Ou bien :} \\ \dfrac{\text{Le chloroplatinate potassique} \ldots\ldots}{3{,}274}\end{array}\right\} = \text{Chlorure de potassium}$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Le chloroplatinate potassique} \times 0{,}193. \\ \quad\text{Ou bien :} \\ \dfrac{\text{Le chloroplatinate potassique} \ldots\ldots}{5{,}183}\end{array}\right\} = \text{Potasse.}$$

2° Soude.

Le chlorure de sodium × 0,5301 = soude.

3° Chaux.

Le carbonate de chaux × 0,56 = chaux.

4° Magnésie.

Le pyrophosphate de magnésie × 0,3664 = 2 équiv. de magnésie.

5° Fer.

L'oxyde ferrique × 0,7 = 2 équiv. de fer.
L'oxyde ferrique — 0,9 = 2 équiv. d'oxyde ferreux.

6° Acide sulfurique.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Le sulfate de baryte} \times 0{,}3436. \ldots \\ \quad\text{Ou bien :} \\ \dfrac{\text{Le sulfate de baryte} \ldots\ldots\ldots}{2{,}91}\end{array}\right\} = \text{Acide sulfurique.}$$

7° Acide carbonique.

Le carbonate de chaux × 0,44 = acide carbonique.

8° Chlore.

Le chlorure d'argent × 0,2437 = chlore.

# TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES


A

Absorption des gaz dans l'eau. 42
Académie de médecine, instruction pour l'analyse des eaux minérales..... 541
Acétates dans les eaux..... 486
Acide acétique dans les eaux, 486. — Recherche..... 718
— Apocrénique dans les eaux, 482. — Recherche..... 716
— Borique dans les eaux, 436. Recherche et dosage..... 667
— Butyrique dans les eaux, 486. — Recherche..... 718
— Carbonique dans les eaux, 375. — Dosage, 587. — Total, dosage, 588. — Libre, dosage 597. — Dépôt, dosage. 600
— Crénique dans les eaux, 482. — Recherche..... 716
— Formique dans les eaux, 486. — Recherche..... 718
— Mellitique dans les eaux..... 716
— Nitreux dans les eaux, 425. — Recherche..... 603
— Nitrique dans les eaux, 421. — Recherche et dosage.. 657
— Phosphorique dans les eaux, 433. — Recherche et dosage..... 665
— Propionique dans les eaux, 486. — Recherche..... 718
— Silicique dans les eaux, 427. — Recherche et dosage.. 664
Sulfurique dans les eaux, 419.—Recherche et dosage. 565
— Sulfhydrique dans les eaux 399.—Recherche et dosage. 631
— Valérianique dans les eaux. 112
Acides des eaux douces et des eaux minérales..... 5
— (Eaux) naturelles..... 326
Action de l'air sur les eaux minérales, 228. — De la chaleur sur l'eau de mer, 311. — Sur les eaux minérales..... 228
Aération de l'eau de mer, 371. — Des eaux douces, 357. — Des eaux minérales..... 369
Aéromètres..... 55
Air dans l'eau de mer, 371. — Dans les eaux douces, 357. — Dans les eaux minérales, 369. — Recherche et dosage, 580. — Action sur les eaux minérales, 228. — Dissous dans les eaux, dosage. 580. — Marin..... 355
Agriculture (eaux douces au point de vue de l')..... 205
Albâtre oriental..... 535
Alcarrazas..... 29
Alliages métalliques, réactions avec les eaux minérales, 313. — Réactions avec l'eau de mer..... 344
Altération des eaux minérales embouteillées..... 287
Alumine dans les eaux, 469. — Recherche et dosage..... 702
Aménagement des eaux minérales..... 272
Américains (puits)..... 114
Ammoniaque dans les eaux, 450. — Recherche et dosage..... 686
Analyse chimique de l'eau pure 14, — Des eaux douces, — et des eaux minérales, 540. — Qualitative des eaux douces, 546. — Des eaux minérales, 552. — Quantitative des eaux douces, 566. — Des eaux minérales, 566. — (Exemple d'une) d'eau minérale, 755. — Spectrale.... 678
Antimoine dans les eaux, 480. — Recherche..... 713
Apocrénates dans les eaux. 482. — Recherche..... 716
Appareils Carré pour la fabrication de la glace, 146. — Ortolan pour la distillation de l'eau de mer, 170. — Peyroy

pour la distillation de l'eau de mer ..... 168
Approvisionnement d'eau potable par l'eau de mer..... 168
Aréomètre marin..... 579
Argent dans les eaux, 478. — Recherche..... 712
Arrosages agricoles..... 205
Arsenic dans les eaux, 437. — Recherche et dosage..... 670
Arsenicales (eaux minérales)... 439
Artésiens (puits)..... 109
Artificielles (eaux minérales).. 314
Averse ..... 78
Azote dans les eaux. 357. — Dosage, 581. — Corrections relatives à sa pression, 779. — Corrections relatives à sa température..... 779

B

Barégine ..... ... 492
Baryte dans les eaux, 459. — Recherche et dosage..... 696
Bassins de réfrigération..... 267
Bicarbonates dans les eaux, 375. — Dosage..... 602
Bicarbure d'hydrogène dans les eaux.... ..... 373
— Recherche et dosage.. 586
Bioxyde d'hydrogène..... 21
Bismuth dans les eaux..... 716
Bitume dans les eaux, 485. — Recherche..... 718
Blanchiment des eaux sulfurées..... 408
Blanchissantes (eaux minérales)..... 409
Bouchage des eaux minérales. 281
Boue des eaux minérales..... 536
Boit-Tout..... 119
Bourbonne (sel de)..... 325
Brome dans les eaux, 387. — Recherche et dosage..... 607
Brouillards ..... 71
— Puants ..... 73
Bruine ..... 78
Brumes..... 71
Buée hydro-minérale ..... 261
Buvettes des eaux minérales... 276

C

Calcaires (eaux douces) 460. — (Eaux minérales)..... 464
Calcin..... 198
Calculs relatifs à l'analyse..... 773
Calorique comparé des eaux thermales et des eaux douces chaudes..... 241
Calorique latent de la dilution, 40. — Latent de la dissolution, 151. — Naturel des eaux minérales..... 229
Canaux (eaux des)..... 107
Capsulage des bouteilles d'eaux minérales..... 286
Captage des sources minérales. 269
Caractères organoleptiques de l'eau pure, 22. — De l'eau de mer, 331. — Des eaux minérales..... 216
— Chimiques de l'eau pure, 36. — De l'eau de mer, 330. — Des eaux douces, 546. — Des eaux minérales..... 552
Carafes à glacer..... 151
Carbonates dans les eaux..... 375
— Dosage..... 600
Carbures d'hydrogène dans les eaux..... 373
— Recherche et dosage.. 586
Cérium dans les eaux..... 716
Chaleur, action sur l'eau pure, 25. — Action sur les eaux minérales, 256. — Action sur l'eau de mer, 341. — Latente de vaporisation de l'eau..... 28
Château-d'eau..... 153
Chaudières à vapeur, inscrustations ..... 197
Chaux dans les eaux, 460. — Recherche et dosage..... 699
Chlore dans les eaux, 385. — Recherche et dosage..... 605
Cimetières, voisinage des puits. 112
Citerneaux..... 117
Citernes ..... 115
Clarification des eaux douces.. 150
Classification des eaux minérales..... 210
Cobalt dans les eaux, 476. — Recherche ..... 710
Coefficient d'absorption des gaz dans l'eau..... 45
Cœsium dans les eaux, 448. — Recherche..... 678
Composition (eau de)..... 47
De l'eau pure, 14 et 7. — Des eaux minérales, variations.. 250
Compressibilité de l'eau pure.. 22
Conduites des eaux douces, 154. Des eaux minérales..... 272
Conferves de l'eau de mer, 517. — Des eaux douces, 504. — Des eaux minérales..... 507
Congélation des eaux minérales..... 268
Conservation des eaux potables, 156. — Des eaux minérales en bouteilles ..... 281
Constitution (eau de)..... 47
Corps simples des eaux..... 4
Couleur de l'eau de mer, 331. Des eaux douces, 62. — Des eaux minérales ..... 21

Corrections relatives à la température de l'azote..... 779
— Relatives à la tension de l'azote, 779. — Relatives à la tension de la vapeur d'eau. 779
Crénates dans les eaux, 482. — Recherche..... 716
Cristallisation (eau de)..... 47
Crues (eaux)..... 175
Cuivre dans les eaux..... 476
— Recherche et Dosage.. 711
Action avec l'eau de mer, 341. — Action avec les eaux minérales..... 313

D

Débit des sources minérales... 277
Définition des eaux minérales.. 208
Décomposition spontanée des sulfures..... 408
Dégénérescence des eaux sulfurées..... 408
Dégénérées (eaux minérales).. 408
Déliquescence..... 48
Densité, détermination, 578. — De l'eau pure, 24. — De l'eau de mer, 333. — Des eaux douces, 64. — Des eaux minérales..... 221
Dépôts des eaux en général, 522 — Naturels de l'eau de mer, 539. — Naturels des eaux douces, 523. — Naturels des eaux minérales, 530. — Manganésiens, 535. — Ocracés ou ferrugineux..... 531
Didyme dans les eaux..... 716
Dilatation de l'eau pure..... 25
Dilution, calorique latent ..... 40
Dissociation de l'eau pure..... 30
Dissolution et solution..... 39
Distillation de l'eau douce, 34. — De l'eau de mer..... 168
Distribution des eaux douces.. 154
Dosage immédiat de l'eau, 52. — De l'eau dans les gaz, 53 — De l'eau dans les liquides, 55. — De l'eau dans les solides..... 57
Doublage des navires, action de l'eau de mer..... 347
Drosomètre..... 78
Dumont (Filtre)..... 160
Dures (Eaux)..... 175

E

Eau pure, action de la chaleur, 25. — Calorique latent de sa vapeur, 28. — Propriétés chimiques, 36 . — Historique de la découverte de sa composition , 7. — Composition centésimale, 14. — De composition, 47. — Compressibilité, 22. — Congélation , 144. — De constitution, 49. — De contact, 39. — De cristallisation, 47. — Dilatation, 25. — Densité , 24. — Distillation, 34. — Dissociation, 30. — De dissolution, 39. — Dosage immédiat, 52. — Dosage dans les gaz, 53. — Dosage dans les liquides, 55. — Dosage dans les solides , 57. — Ebullition, 28. — Action de l'électricité, 23. — Absorption des gaz, 42. — D'hydratation, 47. — D'interposition, 48. — Action sur les métalloïdes, 36. — Action sur les métaux, 36. — De milieu, 39. — Caractères organoleptiques, 22. — De réaction , 46. — Saturation, 45. — Synthèse..... 14
Eau liquide, 2. — Formes diverses..... 69
— solide, 3. — Formes diverses..... 126
— En vapeur, 8, 67, — Spectre, 32. — Tension..... 26
— Vésiculaire ..... 712
— Oxygénée ..... 21
Eau de Mer, 330. — Aération, 371. — Action de la chaleur, 341. — Conferves, 517. — Couleur, 331. — Densité, 333. — Dépôts naturels, 539. — Distillation, 168. — Action sur l'étain, 347. — Action sur le fer..... 347
— Action du froid, 342. — Infusoires , 519. — Lactescence, 519. — Limpidité, 332. — Action sur les métaux, 344. — Minéralisation , 338. — Action sur le doublage des navires, 347. — Odeur, 332. — Onctuosité, 333. — Propriétés organoleptiques, 331. — Phosphorescence, 519. — Propriétés physiques, 331. — Action sur le plomb, 347. — Conversion en eau potable , 167. — Saveur, 332. — Salure, 338. — Température, 334. — Action sur le zinc, 346..... 346
Eaux douces. Aération, 357. — Au point de vue de l'agriculture, 205. — Analyse chimique, 540. — Analyse qualitative, 546. — Analyse quantitative 566. — De canal, 107. — De citerne, 116. — Classification, 159. — Conduites, 154.

Eaux douces, conserves, 504. — Conservation, 156. — Couleur, 62. — Courantes, 100. — Crues, 175. — Densité, 64. — Dépôts naturels, 523. — Distillation, 154. — Dures, 175. — Au point de vue de l'économie domestique, 193. — D'égout, 183. — Emmagasinage, 153. — D'étang, 121. — Filtration, 150. Formules, 731. — Au point de vue de l'hygiène, 171. — Incrustantes, 197. — Au point de vue de l'industrie, 195. — Infusoires, 517. — Insalubres, 182. — D'irrigation, 205. — De lac, 123 — Légères, 175. — Limon, 528. — Limpidité, 62. — De mare, 120. — Météoriques, 2. — Dans la nature, 7. — De neige, 13[illegible]. — Odeur, 62. — Onctuosité, 64. — Potables, 173. — Non hautellement potables, 178. — Propriétés physiques, 62. — De puisard, 115. — De puits, 12, 108. — Saveur, 63. — Sélénitéuses, 175. 179. — De source. 80. — Stagnantes, 120. — Telluriques, 2. — Température, 64. — Utilisation, 152. — Vannes..... 191
Eaux-mères..... 320
Eaux minérales ou médicinales, 208. — Aération, 369. — Acides naturelles, 326. — Action de l'air, 228. — Aménagement, 272. — Analyse chimique, 540. — Analyse qualitative, 552. — Analyse quantitative, 566. — Arsenicales, 439. — Artificielles, 314. — Artificielles ferrugineuses. 319. — Artificielles gazeuses, 319. — Bi-carbonatées, leur analyse, 552. — Boues, 536. — Buvettes, 276. — Calcaires, 464. — Calorique naturel, 229. — Calorique comparé à celui des eaux douces, 241. — Captage 269. — Chlorurées, leur analyse, 562. — Classification, 210. — Variations dans leur composition, 250. — Conduites 272. — Conferves, 507. — Congélation, 268. — Couleur, 216. — Définition, 208. — Densité, 221. — Dépôts naturels, 530. — Echauffement artificiel, 256. — Action de l'électricité, 221. — Embouteillage, 281. — Embouteillées, leur bouchage, 284. — Embouteillées, leur capsulage, 286. — Eaux minérales embouteillées, leur conservation, 281. — Embouteillées, leur modification, 287. — Embouteillées, leur transport, 281. — Exploitation, 269. — Action sur le fer, 312. — Ferrugineuses, 474. — Ferrugineuses, leur analyse, 564. — Formules, 731. — Action du froid, 267. — Froides, 290. — Incrustantes, 592. — Infusoires, 519. — Limon, 536. — Limpidité, 217. — Action sur les alliages, 313. — Action sur les métaux, 311. — Minéralisation, 242. — Odeur, 217. — Onctuosité, 220. — Matières organiques, 481. — Propriétés organoleptiques, 216. — Périmètre de protection, 271. — Action sur le plomb, 312. — Propriétés physiques, 216. — Pulvérisées, 302. — Produits solides qui en dérivent, 320. — Réfrigération, 267. — Action sur les roches, 307. — Saveur, 218. — Sulfatées. Leur analyse, 560. — Sulfurées. Leur analyse, 555. — Sulfurées accidentelles, 403. — Sulfurées, leur blanchiment, 408. — Sulfurées calciques, 403. — Sulfurées dégénérées, 408. — Sulfurées, analyse des gaz, 648. — Sulfurées naturelles, 403. — Sulfurées sodiques, 409. — Sulfurées, leur origine, 401. — Sulfurées, leur sursulfuration, 295. — De table, 209. — Origine de leur température, 229. — Thermales, 290. — Variations dans leur thermalité, 237. — Tempérées, 230. — En vapeur, 260. — Vapeurs forcées, 263. — Vapeurs spontanées..... 261
Eaux de mines..... 32[illegible]
Ebullition de l'eau pure..... 28
Echauffement artificiel des eaux minérales..... 256
Economie domestique (eau douce au point de vue de l'). 193
Efflorescence..... 48
Egout (eaux d')..... 183
Electricité, action sur l'eau pure, 23. — Action sur les eaux minérales..... 221
Embouteillage des eaux minérales..... 281
Emmagasinage des eaux douces..... 153
Etain dans les eaux..... 48[illegible]

Etain — Recherche 713. — (Action de l'eau de mer sur l'). 347
Etangs ..... 121
Etat globulaire de l'eau ..... 1
— Naturel des eaux douces .. 62
— Sphéroïdal de l'eau ..... 1
Essais sulfurométriques. Table. 781
Evaporation des eaux à analyser ..... 567
Exemple d'une analyse d'eau minérale ..... 755
Exploitation des eaux minérales ..... 269

F

Falaise ..... 523
Fer dans les eaux ..... 473
— Recherche et dosage ..... 707
— Action avec l'eau de mer. 347. — Action avec les eaux minérales ..... 312
Ferrugineuses (eaux) analyse . 564
— (eaux) artificielles ..... 319
Filtration des eaux douces .... 159
Filtre Dumont. 160. — Fonvielle, 161. — Souchon, 162. Vedel-Bernard ..... 163
Fleuves ..... 100
Fluor dans les eaux, 397. — Recherche ..... 627
Fontaine ardente ..... 374
Fontaines, 91. — Domestiques, 165
Fonte. Son action avec l'eau de mer ..... 347
Fonvielle (filtre) ..... 161
Formes diverses de l'eau liquide, 69. — Diverses de l'eau solide ..... 126
Formules des eaux ..... 731
Fourgon-filtre ..... 164
Frimas ..... 131
Froid, action sur l'eau de mer, 342. — Action sur les eaux minérales ..... 266
Froides (eaux minérales ..... 230
Fucus thermalis ..... 489

G

Gaz. Absorption par l'eau, 42. — Coefficients de leur absorption par l'eau, 45. — Dosage de leur eau, 53. — Des eaux douces et des eaux minérales, 353. — Des eaux sulfurées, 648. — Analyse 648
Gazeuses (eaux) artificielles ... 319
Gelée blanche ..... 130
Geysers ..... 90
Givre ..... 131
Glace ..... 138
Glace artificielle ..... 146
Glacière de famille ..... 152
Glaciers ..... 136
Glaires ..... 488
Glairine ..... 500
Glucyne dans les eaux, 471. — Recherche ..... 706
Goître (influence des eaux sur le) ..... 180
Grêle ..... 126
Grêlons ..... 127
Grésil ..... 126
Gulf-stream ..... 387

H

Historique de la découverte de la composition de l'eau ..... 7
Hydratation (eau d') ..... 47
Hydrate ..... 46
Hydrogènes carbonés dans les eaux ..... 373
— Recherche ..... 586
Hydrose ..... 491
Hydrotimétrie ..... 742
Hygiène, influence des eaux .. 171
Hygromètre ..... 53
Hyposulfites dans les eaux, 649. — Recherche et dosage, 649.

I

Incrustantes (eaux) ..... 197
Incrustations des chaudières .. 197
— de Saint-Allyre . 532
Industrie (eaux douces au point de vue de l') ..... 195
Infusoires de l'eau de mer, 519. — Des eaux douces 517. — Des eaux minérales ..... 519
Insalubres (eaux douces) ..... 182
Instantanés (puits) ..... 114
Instruction de l'Académie de médecine ..... 541
Intercalaires (sources) ..... 96
Intermittence des sources ..... 94
Interposition de l'eau ..... 48
Interprétation des résultats analytiques ..... 731
Iode dans les eaux, 390. — Recherche et dosage, ..... 613
Irrigations (eaux d') ..... 205

J

Jaugeage des sources minérales ..... 277

L

Lacs d'eau douce, 123. — Salés ..... 328
Lactescence de la mer ..... 519
Lanthane dans les eaux ..... 716

Légères (eaux)..... 175
Limite des neiges éternelles... 136
Limon des eaux douces, 528. — Des eaux minérales, 536. — Nu Nil, 528. — Du Rhin, 529.....
Limpidité de l'eau de mer, 332. — Des eaux douces, 62. — Des eaux minérales..... 217
Liquides. Dosage de leur eau. 55
Lithine dans les eaux, 456. — Recherche et dosage ..... 691
Lumière. Action sur l'eau pure. 33

M

Magnésie dans les eaux, 467. — Recherche et dosage. 701
Manganèse dans les eaux, 471. — Recherche et dosage..... 704
Marais souterrains..... 122
Mares..... 120
Marin (air)..... 350
Matière animale, 490. — Bitumineuse, 488. — Grasse, 488. — Végéto-animale..... 490
Matières organiques des eaux douces et des eaux minérales, 6, 481, 488, 493, 495, 498. 500
— Recherche et dosage. 720
Médicinales (eaux)..... 208
Mélanges frigorifiques..... 151
Mer (eau de), 330. — D'hiver, 521. — De lait..... 521
Métalloïdes action sur l'eau... 36
Métamorphisme des roches par les eaux minérales..... 307
Métaux, action sur l'eau..... 36
— action sur l'eau de mer..... 344
— action sur les eaux minérales..... 311
Minéralisation de l'eau de mer. 338
— des eaux..... 242
Mines (eaux de)..... 325
Modifications des eaux minérales conservées..... 287
Mofettes..... 378
Molybdène dans les eaux..... 716
Mucus..... 494
Mutter-Laüge..... 321

N

Neige..... 131
— rouge..... 135
Neiges éternelles..... 136
Névé..... 137
Nickel dans les eaux..... 716
Nitrates dans les eaux, 421. — Recherche et dosage..... 657
Nitrites dans les eaux, 426. — Recherche..... 663
Notions préliminaires..... 1
Nuages..... 69

O

Odeur de l'eau de mer, 332. — Des eaux douces, — Des 62
eaux minérales..... 217
Onctuosité de l'eau de mer, 333. — Des eaux douces, 64. — Des eaux minérales..... 220
Opérations analytiques préliminaires..... 540
Or dans l'eau de mer..... 479
Oxyde de carbone dans les eaux, 375. — Recherche et dosage..... 587
Oxydes des eaux douces et des eaux minérales..... 5
Oxygène dans les eaux..... 357
— Recherche et dosage.. 580

P

Périmètre de protection..... 271
Phosphates dans les eaux..... 434
— Recherche et dosage..... 665
Phosphorescence de la mer... 519
Plomb dans les eaux, 480. — Recherche et dosage, 713. — Action avec de l'eau de mer. 347. — Action avec les eaux minérales..... 312
Pluie, 78. — Battante, 78. — De cendres, 88. — De manne, 88. — De sang, 88. — De soufre..... 88
Pluviomètre..... 82
Potables (eaux), 173. — (Eaux non habituellement)..... 178
Poggendorff (tables de) ..... 782
Potasse dans les eaux..... 444
— Recherche et dosage.. 676
Poudrette..... 191
Principes élémentaires propres aux eaux douces et aux eaux minérales, 5..... 353
— Sulfurés, leur analyse successive..... 651
Production artificielle de la glace..... 146
Produits dérivant de l'eau de mer..... 320
— Dérivant des eaux minérales..... 320
Propriétés chimiques de l'eau de mer, 330. — Chimiques de l'eau pure, 36. — Chimiques des eaux douces, 546. — Chimiques des eaux minérales, 552. — Physiques de l'eau de mer, 331. — Physiques de l'eau pure, 22. — Physiques des eaux douces, 62. — Physiques des eaux minérales..... 216

Proto-carbure d'hydrogène dans les eaux.... ..... 373
— Recherche et dosage..... 586
Protection (périmètre de)..... 271
Psychromètre..... 53
Puisards..... 115
Puits, 108. — Artésiens, 109. — Blancs, 114. — D'eau stagnante, 112. — D'eau vive, 108. — Instantanés, 114. — Perdus, 119. — Tubulaires américains..... 114
Pulvérisation des eaux minérales..... 302
Pyrrhine..... 494

R

Réaction (eau de)..... 46
Refroidissement des eaux minérales..... 267
Résidu salin des eaux, dosage. 727
Résine..... 493
Résultats analytiques, interprétation..... 731
Rivières..... 100
Roches, leur métamorphisme.. 307
Rosée..... 74
Rouissage..... 183
Rubidium dans les eaux..... 448
— Recherche..... 678
Ruisseaux..... 100

S

Salés (lacs)..... 328
Salure de la mer..... 338
Saturation de l'eau..... 45
Saveur de l'eau de mer, 332. — Des eaux douces, 63. — Des eaux minérales..... 218
Sel de Bourbonne, 325. — De Vichy..... 323
Séléniteuses (eaux)..... 175-179
Sels des eaux douces et des eaux minérales..... 5
Sels extraits des eaux minérales..... 323
Serein..... 73
Silice dans les eaux, 427. — Recherche et dosage..... 661
Solution et dissolution..... 39
Souchon (filtre)..... 162
Soude dans les eaux, 446. — Recherche et dosage..... 676
Soufre et ses dérivés dans les eaux, 399. — Recherche et dosage..... 631
Sources d'eau douce, 89. — Leur captage, 269. — Leur débit, 277. — Intercalaires, 96. — Intermittentes, 94. — Leur jaugeage, 277. — Leur périmètre de protection..... 271
Stalactites..... 534
Stalagmitites..... 534
Strontiane dans les eaux..... 458
— Recherche et dosage. 694
Spectrale (analyse)..... 678
Spectre de la vapeur d'eau..... 32
Sulfates dans les eaux, 419. — Recherche et dosage..... 565
Sulfo-diphthérose..... 491-501
Sulfo-mucose..... 491-501
Sulfuraire..... 491
Sulfures dans les eaux, 399. — Leurs décompositions, 408. — Recherche et dosage, 631. — Leur analyse successive. 651
Sulfurhydrine..... 491
Sulfurine..... 491
Sulfhydrométrie..... 634
Sulfurométrie, 634. — Table des essais..... 781
Sulfurose..... 491
Sursaturation de l'eau..... 45
Sursulfuration des eaux..... 295
Synthèse de l'eau pure..... 14

T

Table (eaux minérales de)..... 209
— Relative aux essais sulfurométriques..... 781
— De Poggendorff..... 782
Tableau des équivalents..... 773
Tantale dans les eaux..... 716
Température de l'eau de mer, 334. — Des eaux douces, 64. — Des eaux minérales, 229. — Sa détermination..... 573
Tempérées (eaux minérales).... 230
Tension de la vapeur d'eau.... 26
Thallium dans les eaux, 449. — Recherche..... 685
Thermales (eaux minérales)... 230
Thermalité des eaux minérales. 230
Titane dans les eaux..... 716
Transport des eaux minérales en bouteilles... ..... ..... 281
Travertin..... 530
Tremblements de terre, influences sur les sources..... 237
Trombes..... 70
Tungstène dans les eaux..... 716

U

Udomètre..... 82
Utilisation des eaux douces.... 152

V

Vannes (eaux)..... 191
Vapeur d'eau, 67. — Tension, 26. — Spectre, 32. — Corrections relatives à sa tension..... 779

Vapeurs d'eau minérale, 260. — Par barbotage..... 261
Vapeurs d'évaporation active, 261. — Forcées, 263. — Précipitées, 261. — Spontanées.. 261
Variations de composition des eaux minérales, 250. — Dans la température des eaux minérales..... 237
Vases métalliques..... 156
Védel-Bernard (filtre)..... 163
Verglas..... 120
Vésicules de l'eau..... 271
Vichy (sel de)..... 323
Viridine..... 492

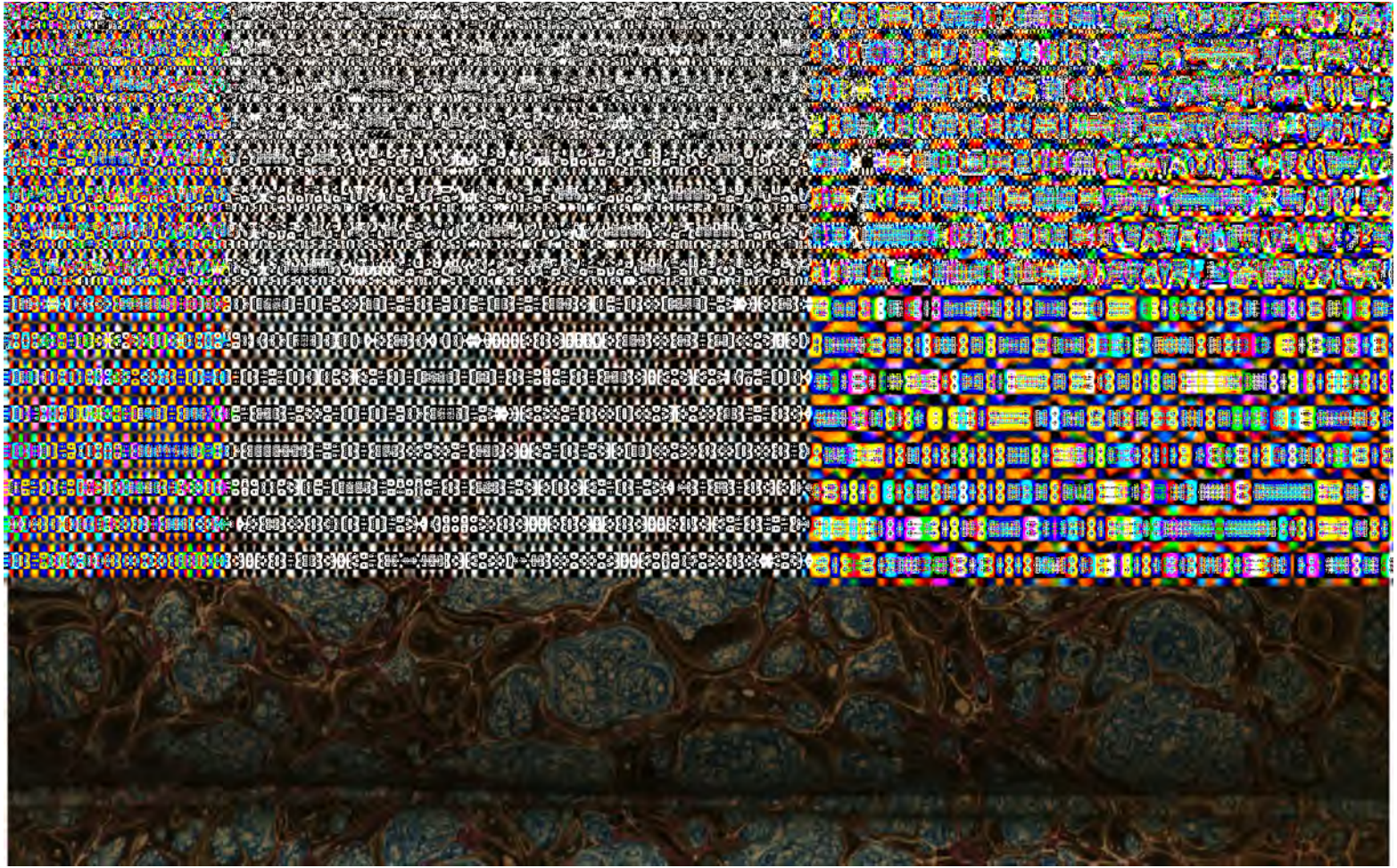
Y

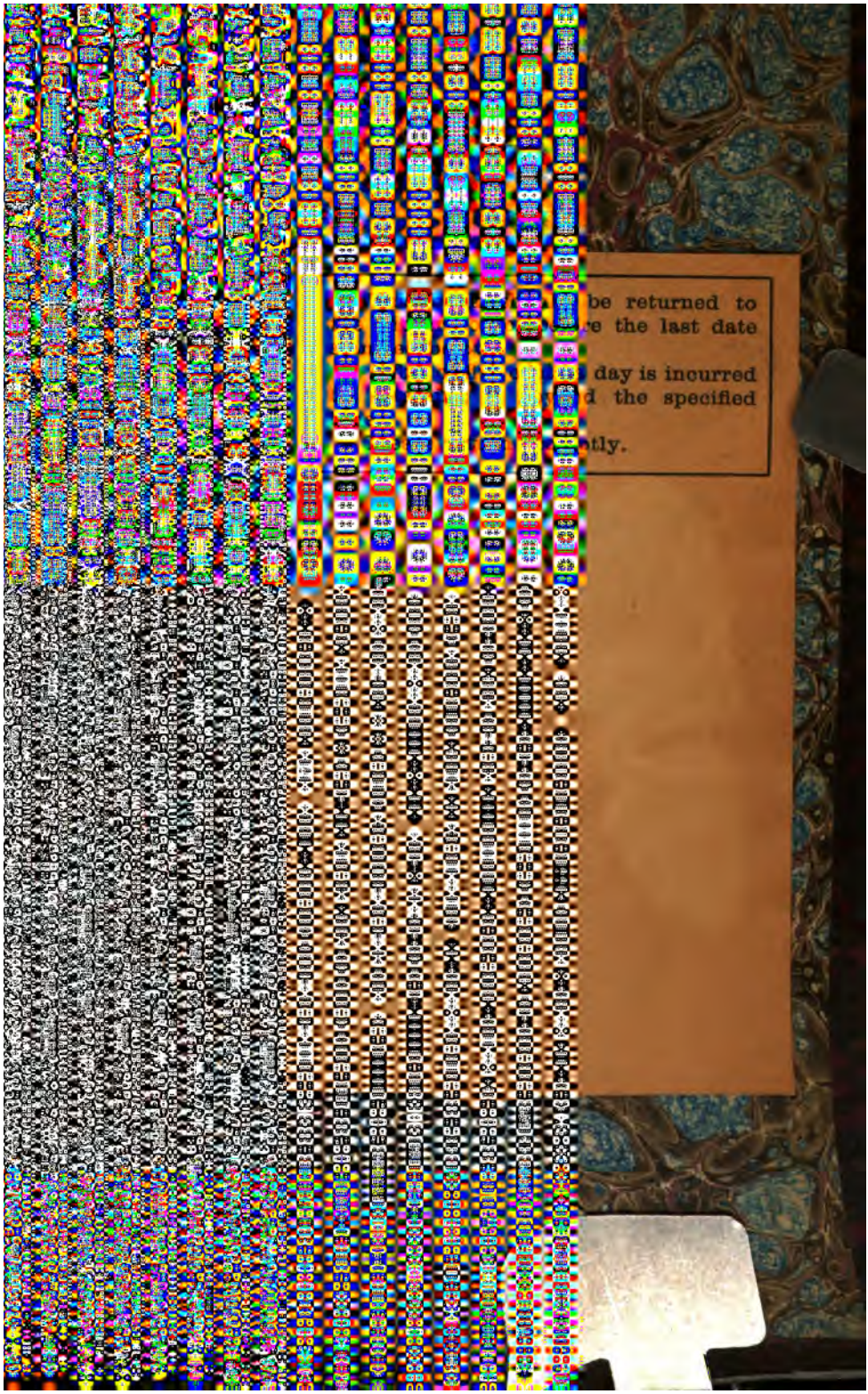
Yttria dans les eaux..... 716

Z

Zinc, action sur l'eau de mer.. 346
Zircone dans les eaux..... 716
Zoogène (matière)..... 489

COULOMMIERS. — Typog. A. MOUSSIN.




be returned to
e the last date
day is incurred
d the specified
tly.

Chem 1128.73
Traite de chimie hydrologique
Cabot Science 003394753
3 2044 091 932 293